This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

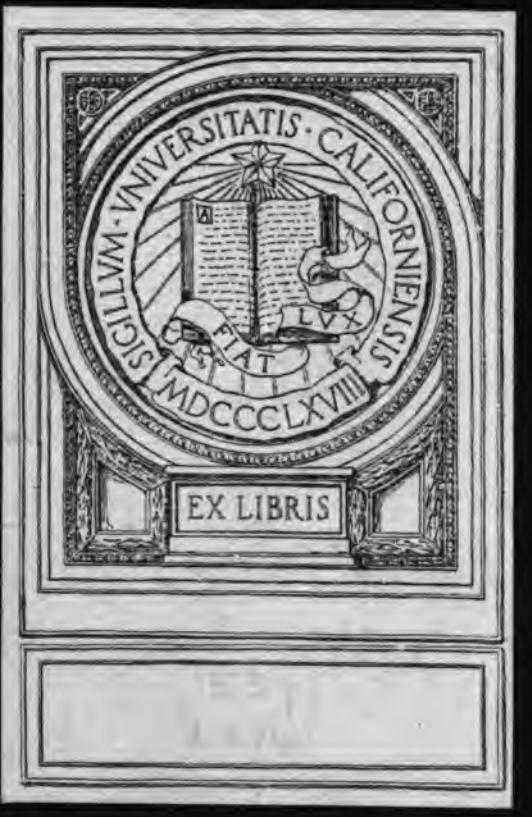
SPEZIELLE CHEMISCHE TECHNOLOGIE

Die Schwefelfarbstoffe

ihre Herstellung und Verwendung

von

OTTO LANGE


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

CHEMISCHE TECHNOLOGIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEBER: PROF. DR. FERD. FISCHER, GÖTTINGEN

SPEZIELLE CHEMISCHE TECHNOLOGIE

DIE
SCHWEFELFARBSTOFFE

IHRE

HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

Von

Dr. OTTO LANGE

MIT 26 FIGUREN IM TEXT

UNIV. OF CALIFORNIA

LEIPZIG
VERLAG VON OTTO SPAMER
1912

TP 913
L7

Copyright 1911 by Otto Spamer, Leipzig.

UNIV. OF
CALIFORNIA

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Vorwort.

Die Anregung, die *Vidal* im Jahre 1893 durch die Herstellung der ersten Schwefelfarbstoffe gab, erwies sich in der Folge als einer der fruchtbarsten technischen Gedanken der letzten Jahrzehnte. Heute, da wir imstande sind, das nahezu abgeschlossene Gebiet der Schwefelfarbstoffe zu überblicken, sehen wir erst die Umwälzung, die die Baumwollfärberei durch die Einführung dieser direkt und leicht färbbaren, hervorragend echten Farbstoffe erfuhr; wir sehen die große Zahl von Nebenindustrien, die sich erst im Anschluß an die Großfabrikation der Schwefelfarbstoffe entwickelten, und können verfolgen, wie die Weiterführung des *Vidal*schen Gedankens auch auf wissenschaftlichem Gebiete zur Darstellung einer Fülle neuer Körper nach teilweise völlig neuen Methoden führte.

So schnell die Entwicklung der Schwefelfarbstoffindustrie einsetzte: — wir zählen annähernd 3, 4, 10, 6, 14, 24 deutsche Patente und Patentanmeldungen der Jahre 1893 bis 1898, aber je 70 in den folgenden drei Jahren — ebenso schnell kam die fortschreitende Bewegung zur Ruhe, und zwar in dem Maße, als man erkannte, daß die Anwendung der verschiedenen Gruppen von Ausgangsmaterialien doch eine relativ eng begrenzte war und daß sich demzufolge neue Nuancen nicht mehr erzielen ließen. Vom Jahre 1902 ab ging die Zahl der geschützten Verfahren ständig zurück, und wenn uns auch das Jahr 1910 noch 21 Schwefelfarbstoffpatente brachte, so enthalten diese doch kaum mehr als Verbesserungs- oder Analogieverfahren.

Vorliegende Arbeit, die auf Grund langjähriger praktischer Tätigkeit auf diesem Gebiet entstand, soll nun ebensowohl dem Chemiker als auch dem wissenschaftlich geschulten Färber die Daten liefern, die ihm ermöglichen, sich unter Benutzung der mit besonderer Sorgfalt gesammelten Literaturnachweise über jede Frage auf dem Gebiete der Schwefelfarbstoffchemie zu informieren. Diesem Charakter des Buches als Nachschlagewerk entspricht es auch, daß wegen des Umfanges der Materie die Literaturnachweise oft die eingehende Beschreibung der einzelnen Verfahren ersetzen mußten. Von Kalkulations- und Preistabellen wurde abgesehen, da diese Zahlen von der Örtlichkeit abhängig sind und rasch veralten. Ebenso konnte auf verschiedene Details, insbesondere auf die Wiedergabe der Monatsdaten der Patenterteilungen usw. verzichtet werden, da fast alle Patente über Schwefelfarbstoffe im Original, ebenso wie auch in den beiden vor-

262102

züglichen Werken von *Friedländer* (Fortschritte der Teerfarbenindustrie) und *A. Winther* (Patente der organischen Chemie), leicht zugänglich sind. Alle deutschen und nahezu alle ausländischen Schwefelfarbstoffpatente und Patentanmeldungen, die bis zum 1. Nov. 1911 erschienen sind, sind im vorliegenden Buche aufgenommen; das Erreichen dieser Vollständigkeit wurde wesentlich gefördert durch die leichte Zugänglichkeit der von *Freiherrn von Bassus* in mustergültiger Weise geleiteten Bibliothek des Münchener Polytechnischen Vereines.

Den Firmen:

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer, Elberfeld, und
Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M.,

die mir ihre Musterbücher freundlichst zur Verfügung stellten, ebenso wie den Firmen

C. G. Haubold, Maschinenfabrik (Färbereimaschinen), Chemnitz i. S.,
de Dietrich, Maschinenfabrik, Niederbronn i. Elsaß,
A. H. G. Dehne, Maschinenfabrik (Filterpressen usw.), Halle a. Saale,
Elsässische Maschinenbau-A.-G. (Druckerei- und Textilveredelungsmaschinen), Mühlhausen i. Elsaß,
Fellner & Ziegler, Maschinenfabrik (Trockenanlagen), Frankfurt a. M.-Bockenheim,

die meine Arbeit durch Überlassung von Werkzeichnungen förderten — die Zeichnungen Figur 12, 15 bis 17 und 23 wurden mir von der Firma *L. Cassella* zur Verfügung gestellt — sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Schließlich spreche ich Herrn *Dr. Friedrich Steppes*, München, für die wertvolle Unterstützung, die er mir bei der letzten Abschrift und beim Lesen der Korrektur bot, meinen herzlichsten Dank aus.

München, 1. November 1911. Dr. **Otto Lange.**

Inhalt.

Seite

Einleitung.

I. **Historischer Überblick** 1

Substantive Baumwollfarbstoffe 1. Kanarin 1. Bennerts Farbkörper 2. Cachou de Laval 3. Witts Untersuchungen 3. Die ersten Vidalfarben 4. Ähnliche Produkte 5. Immedialschwarz 5. Die Diphenylaminschwefelfarbstoffe 6. Der erste grüne Schwefelfarbstoff 6. Anthrachinonschwarz 6. Verbesserung der Methoden 7. Die blauen Schwefelfarbstoffe 7. Der erste bordeauxrote Schwefelfarbstoff 8. Sulfinazofarbstoffe 8. Die ersten gelben und orangebraunen Schwefelfarbstoffe 8. Synthetische Versuche 9. Die Färbemethoden 10. Patentverhältnisse 11. Bezeichnungen der Schwefelfarbstoffe 13.

II. **Die Schwefelung organischer Körper**. . . . . 14—32

A. Anfänge der Schwefelung 14. Vorbemerkung 14. Schwefelung von Fetten und Ölen 15. Croissant-Bretonnières Erfindung 15.

B. Schwefelung chemisch einheitlicher Körper: 1. Organische Körper der aromatischen Reihe und elementarer Schwefel: a) Primäre Amine 15; b) sekundäre vom Typ des Acetanilids 18; c) sekundäre und tertiäre vom Typ der Methylaniline 21; d) sekundäre vom Typ des Diphenylamins 21; e) Kohlenwasserstoffe, Diphenylmethan, Acridin, Anthracen und elementarer Schwefel 23. 2. Schwefel bei Gegenwart von Alkali 24. 3. Chlorschwefel 26. 4. Schwefel-Phosphorverbindungen 29. 5. Andere Schwefelungsmittel 30.

III. **Physikalische und chemische Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe** . . 32—37

Die Konstitution der Schwefelfarbstoffe.

Allgemeines und Einteilung 38

1. **Ringförmig gebundener Schwefel** . . . . . 40—83

a) Thiazine: 1. Allgemeines 40. Thiazinfarbstoffe, ihre Darstellung und Eigenschaften 41. Wechselbeziehungen zwischen Thiosulfosäuren, Mercaptanen, Disulfiden usw. 43. 2. Beweise für die Thiazinnatur der blauen Schwefelfarbstoffe: α) Thiosulfosäuren, Methylenblau: Die Verfahren der Clayton-Comp. 44. Die Verfahren der bad. Anilin- und Sodafabrik 48. Schwefelfarbstoffsynthesen von Bernthsen 51. Synthese aus Phenol-o-Disulfid und Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure 53. Die Thiazinbildung in der Polysulfidschmelze 54. β) Immedialreinblau: Bildung 55. Bisulfitverbindung 56. Gnehm und Kauflers Arbeiten 56. Der Binzsche Vergleich von Immedialreinblau und Methylenviolett 57. Der Rissche Schwefelfarbstoff 59. Immedialindon und Monochloressigsäure 61. Die Untersuchungen von Gnehm und Schröter 61. Der Schwefelfarbstoff aus dem Kondensationsprodukt von Aminoanthrachinon und Chlordinitrobenzol 62. γ) Vidals Untersuchungen 62. (Die Arbeiten von Haas 68.) δ) Die schwarzen Schwefelfarbstoffe: Das Clayton-Schwarz 69. Die schwarzen Dinitrophenolfarbstoffe 70. Zusammenfassung 72.

Seite

b) Andere schwefelhaltige Ringe: Thianthren, Phenoxtin, Thiopyron 73. Thiobenzidin 74. Piazthiol 75. Acrithiol 78. Thiazol: (Schwefelung des p-Toluidins 79. Konstitution des Dehydrothiotoluidins 80. Primulinbase 81. Rückschlüsse auf die Konstitution der braunen und gelben Schwefelfarbstoffe 81. Widerlegung der Acrithiol-Theorie 82.)

2. **Schwefelung in der Seitenkette** . . . . . 83—99

a) Mercaptane, Disulfide: Die Funktion der Mercaptan- und Disulfid-Gruppen in den Schwefelfarbstoffen 83. Die Ätherbildung der Mercaptane 84. Alkylierung der Schwefelfarbstoffe 85. Die Untersuchungen von Friedländer und Mauthner 87. Die Sulfin-Azofarbstoffe 89. Die Zahl der eintretenden Sulfhydrylgruppen 90. Die Stellung der Mercaptangruppen 90. Ersatz von Halogen gegen SH 91. Die halogenhaltigen Indophenole in der Polysulfidschmelze 91. Die Beziehungen zwischen Schwefel- und Küpenfarbstoffen 93.

b) Thiozonide 94.

c) Polysulfide: 1. Möhlaus Arbeiten 96. 2. Arbeiten von Schultz und Beyschlag 98. Schlußfolgerungen 99.

3. **Schwefelfarbstoffe aus Azinen** . . . . . 99—103

Beziehungen zwischen roten Schwefelfarbstoffen und Thioindigo 100. Azinmercaptane 100. Die direkte Schwefelung des Phenosafraninons 102.

4. **Die Cachou de Laval-artigen Schwefelfarbstoffe** 104

Die Arbeiten von Wichelhaus 104. Zusammenfassung 104.

Organische Ausgangsmaterialien.

Allgemeines und Einteilung . . . . . 106—178

Allgemeine Methoden.

A. Chlorierung 106. B. Nitrierung 107. C. Oxydation 109. D. Reduktion 110. E. Sulfierung 112.

Spezieller Teil.

Gruppe I: *Benzolderivate* . . . . . 112—134

1. Zwei Substituenten: a) Nitrosoverbindungen und Phenoläther 112 b) Nitrochlorbenzole 114; c) Nitrotoluole (Toluidine), Nitrophenole und Nitrokresole 114; d) Aminophenole und Derivate 115; e) Nitramine 117; f) Diamine und Derivate 118; g) Phenole und Kresole 119; h) Chlorphenole 120; i) Dioxybenzole, Chinone und Chinonchlorimide 120; k) Thiophenole 122; l) Salicylsäure und Derivate 122.
2. Drei Substituenten: a) Typ Dinitrochlorbenzol 123, Chlornitrobenzolsulfosäuren 124; b) Typ Triaminobenzol 124, Benzimidazole 126, Azimidobenzole 126; c) Typ Toluylendiamin und Derivate 126; d) Typ Dinitrophenol 128.
3. Vier und mehr Substituenten: Halogennitroverbindungen 129, ihre Carbon- und Sulfosäuren 130, Polynitrophenole, -kresole usw. 132.
4. Harnstoffe und Thioharnstoffe 133

Gruppe II: *Naphthalinderivate* . . . . . 134—141

1. Nitronaphthaline: Nitronaphthaline (α und β) 134, Dinitronaphthaline (Troost) 135, Naphthazarin 137, Halogennitronaphthaline 137.
2. Oxy-, Amino- und Aminooxy-Naphthaline 138.
3. Dioxynaphthaline (Naphthochinone) 139.
4. Naphtholsulfosäuren 139.
5. Naphthylaminsulfosäuren 140.

Seite

6. Aminonaphtholsulfosäuren 140.
7. Naphthalinsulfosäuren (Naphthoesäuren) 141.
Anhang: Diphenylderivate 141
Diphenylmethanderivate 142
Anthrachinonderivate 143
Allgemeines über Gruppe III und IV: *Diphenylamin und Derivate* 144
Gruppe III: *Nitroderivate des Diphenylamins* . . . . . 145—154
1. Dinitrochlorbenzol-Kondensationsprodukte und ihre weiteren Derivate ((Acetyl-, Sulfo-, Halogen-, Polynitro-, Anhydroverbindungen) 146.
2. Andere Halogennitrokörper und ihre Kondensationsprodukte (schwefelhaltige Dinitrobenzol- und Dinitrodiphenylaminkörper, Abspaltung der Sulfogruppe aus Nitrodiphenylaminsulfosäuren) 150.
Gruppe IV: *Leukoindophenole und Leukoindamine* . . . . . 154—162
Allgemeine Bildungsweisen 154. Eigenschaften der Indokörper 156. Dioxydiphenylamin 156. Aminooxydiphenylamin 157. Technische Darstellung der Indokörper, durch Oxydation 158, durch Kondensation 160. Naphthalinderivate als Komponenten 161. Einführung von Sulfogruppen 161. Thiosulfosäurederivate der Indokörper 162. Die Farbstoffe der Clayton-Comp. 162. Die Farbstoffe der bad. Anilin- und Sodafabrik 165.
Gruppe V: *Azine* . . . . . 168—173
1. Thiazine 168.
2. Phenazine: Allgemeine Bildungsweisen 169. Eigenschaften 170. Spezielle Bildungsweisen 171. Toluylenrot 171. Aminooxyphenazin 171. Safranol 171. Safraninon 172. Halogenisierte Azine 172. Naphthazine 173.
Gruppe VI und VII: *Gemenge und andere Ausgangsmaterialien* . . . . . 173—178
Kondensationsprodukte unbekannter Konstitution 173. Azofarbstoffe 174. Sulfinazofarbstoffe 176. Andere Farbstoffe (Dehydrothiotoluidin, Phthaleine, anilinschwarzähnliche Körper) 177. Körper natürlichen Ursprungs 178.

Einfluß der Konstitution des Ausgangsmaterials auf den Farbton des Schwefelfarbstoffes.

Allgemeines 179
1. Benzolderivate allein und in Gemengen 180
2. Diphenylaminderivate (Typ Oxydinitrodiphenylamin, Tabelle) 182
3. Die anderen Gruppen 187

Anorganische Ausgangsmaterialien.

1. Schwefel 189. 2. Schwefelnatrium (technische Darstellung, Eigenschaften) 190. 3. Polysulfide 191. 4. Schwefelwasserstoff 193. 5. Schwefelnatrium-Formaldehyd-Verbindungen 193. 6. Spence-Metall 193. 7. Natriumthiosulfat 194. 8. Chlorschwefel 194. 9. Schwefelsesquioxyd 195. 10. Trithiokohlensäure 195. Anhang (Hydrosulfite) 196.

Die Schmelze.

I. **Die Apparatur** . . . . . 197—208
1. Kessel 197
a) Mit Dampfmantel 197; b) ohne Dampfmantel, für direkte Feuerung 199; c) Ölkessel 199; d) Autoklaven 200.
2. Reservoire 201
3. Filterpressen und Sauger 201
4. Montejus (Druckfässer) 204
5. Vorrichtungen zur Trocknung (Trockenschränke, Backöfen) . . . 205
6. Mühlen 207

Seite

II. **Allgemeines über die Polysulfidschmelze** . . . . . 208—220
a) Mengenverhältnisse und Art des Polysulfides, Ersatz des Schwefelnatriums 208
b) Temperatur 212
c) Schmelzdauer 214
Verhalten der Nitroverbindungen in der Schmelze 216
d) Der Verlauf einer Polysulfidschmelze im offenen Gefäß (Immedialschwarz) 218

III. **Die Schwefelschmelze** 220

IV. **Die Rückflußkühlerschmelze** 223

V. **Die alkoholische Schmelze** 226

VI. **Die Schmelze unter Druck** 228
1. Die alkoholische Schmelze 228; 2. die wässerige Schmelze 229.

VII. **Besondere Schmelzen** . . . . . 230—237
1. Thiosulfatschmelze 230. 2. Chlorschwefel 231. 3. Trithiokohlensäure 233. 4. Schwefelsesquioxyd 234. 5. Schwefelnatrium allein: a) Reduktionsprodukte 235, b) Schwefelungen 237. Schmelzen mit KSH 237.

VIII. **Zusätze zur Schmelze** . . . . . 237—247
1. Indifferente Zusätze 237
a) Glycerin 238; b) Phenole und Naphthole 239.
2. Wirksame Zusätze 240
a) Nicht metallischer Art (Benzidin und Naphthylamin) 240; b) Metallische Zusätze: Kupfer (grüne Farbstoffe 243, rote Farbstoffe 245), Zink 246, Chrom 246, Mangan 247, Eisen 247.

IX. **Aufarbeitung und Reinigung der Schmelze; die Veränderung fertiger Schwefelfarbstoffe** . . . . . 247—254
Allgemeines 247
1. Reinigung der Schmelze oder des Farbstoffes (Fällen mit Luft und Salz, Reinigen des Immedialreinblaus) 248
2. Veränderung der Nuance der Schwefelfarbstoffe in Substanz (Alkylieren, Halogenisieren) 250
3. Veränderung der physikalischen Beschaffenheit des Schwefelfarbstoffes (Beeinflussung ihrer Löslichkeit, Vermeidung der Selbsterwärmung, besondere Handelsformen) 252

Das Färben der Schwefelfarbstoffe.

Allgemeines . . . . . 255—258
Substantive und Küpenfarbstoffe 255. Schwefel als Bestandteil chromophorer Gruppen 255. Die Befestigung des Farbstoffes auf der Faser 256. Kolloidtheorie 257. Friedländers Untersuchungen über die färberischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe 257.

Wertbestimmung der Schwefelfarbstoffe und ihre Einstellung . . . . . 258—268
1. Die Stärke 258. 2. Der Farbton 260. 3. Die Löslichkeit 261. 4. Die Echtheiten 263. 5. Reaktionen der Schwefelfarbstoffe auf der Faser und Analyse 266. 6. Benennung der Schwefelfarbstoffe 267.

Die Gespinstfasern . . . . . 268—275
a) Allgemeines 268
b) Die vegetabilischen Fasern und ihre Eigenschaften . . . 268—273
1. Baumwolle (Mercerisation) 269. 2. Flachs 272. 3. Hanf 272. 4. Jute 272. 5. Ramie (Nessel) 273. 6. Kokosfaser 273.
Anhang: Die Seide und Kunstseide 273.

Seite

c) Vorbereitung der Baumwolle zum Färben und die Form, in der die Gespinstfasern zur Anwendung gelangen 274

Maschinelle Einrichtungen . . . . . 276—292

A. Wannen- (Kufen- oder Bütten-) Färberei . . . . . 276—285

1. Lose Baumwolle 276. 2. Garn (gesträhnt und in Ketten) 276. 3. Stück (Jigger 279, Kontinuemaschine 282, Foulard 283).

Der Dämpfer (Mather Platt) 284

B. Färberei in mechanischen Apparaten . . . . . 285—292

Allgemeines 285. 1. Packsystem 287. 2. Aufstecksystem 289.

C. Schaumfärbeapparate 291

Das Färben mit Schwefelfarbstoffen . . . . . 292—340

Allgemeines . . . . . 292—296

Vermeidung des schädigenden Lufteinflusses 292. Das Lösen der Schwefelfarbstoffe und der Flottenansatz (Wirkungsweise der Flottenbestandteile. Temperatur, Flottenverhältnis) 295.

Färbemethoden:

A. *Baumwolle* . . . . . 296—329

I. In der Wanne: (Die wichtigsten Handelsfarbstoffe) . . . . 296—308

Prinzip der Schwefelfarbstofffärberei 296. Die Kryogenfarbstoffe 297. Katigenfarbstoffe 297. [Verstärker 297.] Thionfarbstoffe 298. Thiogenfarbstoffe 298. „Schwefelfarben" 298. Immedialfarbstoffe 299. Tabellarische Übersicht über die wichtigsten Immedialfarbstoffe 299.

a) Lose Baumwolle 301; b) Garn [α) gewöhnliches 303, β) mercerisiertes Garn 304.]; c) Ketten 305; d) Stückware 305. Anhang: Das Kaltfärben 308.

II. In mechanischen Apparaten . . . . . 308—312

Allgemeines 308. a) Lose Baumwolle 310; b) Kardenband und Vorgespinst 310; c) Garn (Spulen, Cops usw.) 310; d) Ketten 311.

III. Schaumfärberei 312

IV. Färben der Schwefelfarbstoffe in der Küpe 313

a) Hydrosulfitküpe 313; b) Gärungsküpe 313.

V. Nachbehandlung . . . . . 314—329

1. Oxydativ (zur Fixierung und Entwicklung des Farbstoffes oder zur Erzielung der Nuance und Erhöhung der Echtheit): α) mit nicht metallischen Mitteln (Dämpfen 314, Verhängen 315, Wasserstoffsuperoxyd 316, andere nicht metallische Mittel 317); β) mit Metallsalzen: [Lackbildung ohne gleichzeitige Oxydation auf der Faser, (oder auch Pigmente 317)], Allgemeines (Wirkungsweise von Kupfer- und Chromsalzen) 319, Ausführung der Nachbehandlung mit Metallsalzen 320.

2. zur Verhütung der Faserschwächung 322

3. zur Erzielung besonderer Eigenschaften des gefärbten Materials (harter Griff, weicher Griff, Beschweren). 323

4. mit Diazoverbindungen 325

VI. Schwefelfarbstoffe in Kombination mit Schwefelfarbstoffen und anderen Farbstoffen . . . . . 325—329

1. Schwefelfarbstoffe als Grundierungsfarbe (Indigo und Anilinschwarz, Indigoschatten) 325. 2. Das Schönen (mit basischen, Diaminfarben) 326. 3. Kombinierte Färbungen (Modenuancen, Militärstoffe) 328.

B. *Seide und Halbseide* . . . . . 329—332

1. Färben der Seide 329. 2. Färben der Halbseide (Baumwolle und Seide gleich oder verschieden stark 330 oder Baumwolle allein gefärbt, Flottenzusätze) 331.

Seite

C. *Wolle und Halbwolle* (Kunstwolle, Shoddy) . . . . . 332—336
D. *Leder* 336
E. *Leinen und Halbleinen* 337
F. *Jute, Ramie, Hanf, Kokos, Holz, Stroh, Kunstseide* 338

Gewebedruck mit Schwefelfarbstoffen.

Allgemeines. Einteilung 341
A. Die maschinellen Hilfsmittel . . . . . 342—347
a) Der Handdruck 342; b) der Perrotinedruck 342; c) Der Walzendruck (Duplexmaschine) 343; d) Garndruckmaschinen 346; e) Die Dämpfapparate 347.
B. Die Druckfarbe und ihre Herstellung . . . . . 347—351
a) Die Verdickungsmittel 347. b) Die chemisch wirksamen Zusätze 348, zur Reduktion der Schwefelfarbstoffe 349, und als Ersatz für Schwefelnatrium 350.

Ausführung der Druckverfahren . . . . . 352—361
C. Der direkte Baumwolldruck 352
a) Druckvorschriften 352. b) Ausführung von Créponeffekten 352.
D. Der Ätzdruck 353
1. Weißätze 353. 2. Buntätze 354.
E. Reservagedruckverfahren . . . . . 354—358
Prinzip 354. Ausführung 355. Buntreserven 356. Halbreserven 357. Battick-Verfahren 358.
F. Verschiedene andere Druckartikel und Garndruck 359
1. Konversionseffekte 359. 2. Garndruck 359.
G. Leinen-, Jute- und Seidedruck (Druck auf halbseidene Gewebe) . . 360
Anhang: Erzeugung von Schwefelfarbstoffen auf der Faser . . . 361
Literatur über Appreturmittel 361

Die Schwefelfarbstoff-Patente in tabellarischer Übersicht.

Vorbemerkung (mit Einteilungsprinzip) 362
A. Auszüge der Patente über Herstellung der Schwefelfarbstoffe . . . 365—462
B. Auszüge der Patente über Verwendung der Schwefelfarbstoffe . . . 463—482
I. Reinigung und Veränderung der Form 463
II. Verwendung in der Färberei 466
III. Verwendung im Baumwolldruck 477
(Firmenregister 483.)
C. Patentnummern-Verzeichnisse . . . . . 484—497
Deutsche Reichspatente und die zugehörigen ausländischen Patente: a) zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen 484, b) zur Reinigung, c) zum Färben und Drucken 491. Verzeichnis der versagten oder zurückgezogenen Patentanmeldungen 494.
Englische, französische und amerikanische Patente, denen keine deutschen Reichspatente entsprechen 496.

UNIV. OF CALIFORNIA

Einleitung.

I. Historischer Überblick.

Die Bedeutung der Schwefelfarbstoffe folgt aus ihrer wichtigsten Eigenschaft: sie sind imstande, ungebeizte Baumwolle aus Schwefelnatrium und Kochsalz haltender Lösung anzufärben.

Die Baumwolle wurde im Grunde genommen erst mit der Einführung der künstlichen Farbstoffe eine färbbare Faser, denn die wenigen natürlichen Farbstoffe, die sie direkt anfärben, wie Curcuma und Safflor, waren dieser Eigenschaft wegen wenig anerkannt. Ein Umschwung trat erst ein, nachdem *Brooke* und *Dale* 1870 das Beizen der Baumwolle mit Tannin erfunden hatten. Für die direkte Baumwollfärberei brachte jedoch erst das Jahr 1884 eine bedeutungsvolle Erfindung: das von *Böttticher* aufgefundene Kongorot, den ersten Repräsentanten der künstlichen direkten Baumwollfarbstoffe; fast gleichzeitig erhielten wir Kenntnis von der Erfindung des Kanarins, des ersten schwefelhaltigen direkten Baumwollfarbstoffes. (Die Dinitronaphthalinfarbstoffe von *Troost* S. 135.)

Kanarin ist ein praktisch kaum mehr, höchstens zum Nuancieren basischer Farbstoffe verwendeter Farbstoff, der durch Oxydation von Rhodankalium z. B. mit chlorsaurem Kali in salzsaurer Lösung[1] oder mit Chlorgas, Schwefelsäureanhydrid[2] usw. entsteht. Die ursprünglich angenommene Verwandtschaft oder Identität des Kanarins mit dem Pseudosulfocyan[3] besteht nach *Goldbergs* ausgedehnten Versuchen[4] nicht, sondern es scheint, als würde Kanarin: $H_6C_8N_8S_7O$ — (*O. Miller*[1] gab ihm die Formel: $H_4C_6N_4S_5O_2$ bzw. $Na_2H_2C_6N_4S_5O_2$ als lösliches Natriumsalz) — aus dem Pseudosulfocyan: $C_4N_4S_4H_2$[5] + H_2O[6] erst durch Behandlung mit alkalischen Flüssigkeiten entstehen. Beide Körper sind jedoch in ihrem Verhalten sehr ähnlich, sie bilden gelbe, amorphe, in Alkalien und konz. Schwefelsäure leicht lösliche Pulver, ebensowohl Pseudosulfocyan wie auch Kanarin spalten mit den verschiedensten Agentien — ähnlich wie manche Schwefelfarbstoffe (S. 76, 436) — leicht Schwefelwasserstoff, Schwefel und andere schwefelhaltige Körper ab und sind aus ihren alkalischen Lösungen durch Metallsalze fällbar. Berücksichtigt man ferner die auffallende Eigenschaft des Pseudosulfocyans, wenn auch in bedeutend geringerem Maße als das Kanarin

[1] D. R. P. 32 356, siehe auch F. P. 127 541.

[2] D R. P. 101 804.

[3] *Wöhler:* Gilberts Annalen **69**, 271; *Liebig:* Poggendorffs Annalen **15**, 548; *Prochoroff* u. *Müller:* Dinglers Polytechn. Journ. **253**, 130; *A. Lidow:* Ber. **17**, Ref. 252; *W. Markownikow:* Ber. **17**, Ref. 279.

[4] Journ. f. prakt. Chemie **63**, 41, 465 u. **64**, 166, 439; siehe *Pawlevsky:* Ber. **33**, 3164.

[5] *Völkel:* Annalen **89**, 126.

[6] *Jamieson:* Annalen **59**, 339.

UNIV. OF CALIFORNIA

ungebeizte Baumwolle aus alkalischem Bade gelb zu färben, ferner das bedeutende Färbevermögen des Kanarins und die hervorragende Echtheit seiner Färbungen[1], sowie das völlige färberische Unvermögen der diesen Körpern nahestehenden schwefelfreien Substanzen, wie Cyanursäure, Cyamelid, Melanin, Melem, Mellon[2] usw., so scheint es wahrscheinlich, daß im Kanarin der erste einfache Schwefelfarbstoff vorliegt. Bezüglich der späteren Abänderung der Arbeitsbedingungen bei der Darstellung des Kanarins[3], sowie der interessanten ausführlichen Abhandlung *Goldbergs*[4], sei auf die Originalarbeiten verwiesen. Erwähnt sei nur, daß der Schwefel in der *Goldberg*schen Kanarinformel zum Teil doppelt an Kohlenstoffatome gebunden erscheint, zum Teil in Form von Mercaptangruppen angenommen wird.

Ein stickstofffreies schwefelärmeres Analogon des Kanarins liegt in einem braunroten direkten Baumwollfarbstoff vor, der aus dem *Stenhouse*schen Diphenylendisulfid[5] durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure entsteht[6]. Der Farbstoff, von der Zusammensetzung $C_6H_4S_2O_3$, bildet ein bronzeartig glänzendes Pulver; auch er vermag unter anderem ungebeizte Baumwolle direkt anzufärben; er besitzt den Charakter eines Triphenols und verbindet sich ebensowohl mit Phthalsäure zu einem Phthalein, als auch mit Aminen zu Farbstoffen größerer Intensität.

Schließlich gehören zu den vor der Erfindung der Schwefelfarbstoffe bekannten schwefelhaltigen Körpern mit Farbstoffcharakter wohl auch die von *Bennert* aus aromatischen Aminen und Gemengen von solchen durch Behandlung mit Schwefeldioxyd oder wässeriger schwefeliger Säure (am besten unter Druck) erhaltenen Thiamine[7], blau gefärbte jedoch in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Körper, die nur durch Sulfierung[8] oder Nitrierung[9] in wasser. und alkalilösliche Form gebracht werden können. Die nitrierten Produkte sind braune, ungebeizte Baumwolle färbende Farbstoffe. *Bennert* stellte auch durch direktes Schwefeln von α-Nitronaphthalin einen grünen schwefelhaltigen Farbkörper dar[10], der selbst — ebenfalls seiner Unlöslichkeit wegen — nicht Farbstoff ist, aber durch geeignete Behandlung mit Alkalien oder Oleum[11] usw. in lösliche Form übergeführt werden kann. Über die zuerst von *Troost* und anderen[12] erhaltenen Reduktionsfarbstoffe der Dinitronaphthaline, die Vorläufer des Echtschwarz[13], von denen es zweifelhaft ist, ob sie überhaupt Schwefel enthalten (Schmelze, S. 235), wird später (S. 135) berichtet werden.

---

[1] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **1884**, I, 380; Ber. **17**, Ref. 279.
[2] *Liebig:* Poggendorffs Annalen **15**, 548 u. 559.
[3] *A. Goldberg, W. Siegermann, H. Flemming:* D. R. P. 101 804.
[4] Journ. f. prakt. Chemie **63**, 41, 465 u. **64**, 166, 439.
[5] Annalen **149**, 247. — Siehe S. 28 u. 29.
[6] D. R. P. 91 816.
[7] D. R. P. 45 887.
[8] D. R. P. 45 888.
[9] D. R. P. 45 889.
[10] D. R. P. 48 802.
[11] D. R. P. 49 966.
[12] Chem. Centralbl. **1861**, 980.
[13] D. R. P. 84 989.

Damit wären die wichtigsten Körper genannt, die, ohne selbst Schwefelfarbstoffe zu sein, in naher Beziehung zu diesen stehen. Als das Geburtsjahr der Schwefelfarbstoffchemie nimmt man das Jahr 1873 an; in dieses fällt die Erfindung der Cachou de Laval-Farbstoffe durch *Croissant* und *Bretonnière*[1]. Vielleicht besteht diese Datierung nicht ganz zu Recht; denn diese höchst übelriechenden Konglomerate der verschiedensten Körper, die als Farbstoffe von stets wechselnder Zusammensetzung nur ihrer Billigkeit wegen eine Zeitlang für die direkte Baumwollfärberei in Betracht kamen, wären allein niemals die Ursache der Entwicklung der Schwefelfarbstoffindustrie geworden. Im Juli 1874 erschien ein Zirkular der Firma *Wirth & Co.* in Frankfurt a. M., das das Erscheinen dieser Farbstoffe ankündigte; darin wurde zugleich mit ihrer Beschreibung die kühne Prophezeiung ausgesprochen, daß diese neuen Farbstoffe ihrer vorzüglichen Eigenschaften wegen bald alle anderen schon bekannten verdrängen würden. *O. N. Witt* hatte von der Göttinger Patentfarbenfabrik, die um diese Zeit schon „jede gewünschte Quantität" dieser Farbstoffe anbot, einige Kilogramme der fraglichen Produkte erhalten und berichtete über Aussehen und Reaktionen der Körper in der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft vom 23. September 1874[2]. Nach den Angaben der in *Kopps* Besitze befindlichen Patentschrift[3] waren diese Körper durch Erhitzen der verschiedensten organischen — und zwar cellulosehaltigen — Abfallprodukte mit schwefelhaltigen Substanzen erhalten worden; sie waren poröse schwarze Massen „von furchtbarem Mercaptangeruch", die sich leicht in Wasser lösten und aus dieser Lösung durch Metallsalze (mit Ausnahme der Alkalisalze), sowie durch alle in der Kattundruckerei verwendeten Substanzen gefällt wurden. Schon in der Sitzung vom 30. November desselben Jahres berichtete *Witt*[4] über die Fortsetzung seiner Versuche mit diesen Körpern. Er kam auf Grund dieser und der früheren Versuche zu der Ansicht, daß diese Körper Alkalisalze von Mercaptosäuren seien; er stellte sie schließlich nach der Patentvorschrift selbst dar, indem er 40 g eines Kohlehydrates (Stärke, Kleie usw.) mit 80 g einer Schwefelungslauge erhitzte; letztere erhielt er durch Kochen von 70 ccm Natronlauge von 40° Bé., 65 ccm Wasser und 30 g Schwefelblumen. — Im Jahre 1880 erfuhr dieses Verfahren insofern eine eigenartige Veränderung, als man zur Schwefelung das sog. Spencemetall, ein niedrig schmelzendes Gemenge von Metallsulfiden (anorganische Ausgangsmaterialien, S. 193) benützte[5]. Außer der Göttinger Patentfarbenfabrik stellte auch eine Mühlheimer und die Tilsiter Fabrik von *Feyerabend* diese Cachou de Laval-Farbstoffe im großen dar; die Erfolge waren jedoch anfänglich gering, teils wegen

---

[1] Dinglers Polytechn. Journ. **211**, 404; **215**, 363 u. 561; Lehnes Färberzeitung **1**, 128 (Lepetit).

[2] Ber. **7**, 1530.

[3] E. P. 1489 von 1873 und F. P. 98 915 vom 12. IV. 1873.

[4] Ber. **7**, 1746. — Nach *Richardson* und *Aykroid*, Journ. Chem. Soc. Ind. **15**, 328, sollen die Körper Thiophenderipate sein.

[5] E. P. 1838 von 1880, *J. Sachs*.

der äußerst unangenehmen Eigenschaften der Produkte, teils, weil es zunächst unmöglich war, auch nur annähernd gleichmäßige Farbstoffe zu liefern. Wohl sind späterhin zuweilen noch Verfahren zur Herstellung geschwefelter Farbstoffe aus unbestimmt zusammengesetzten Natur- oder Abfallprodukten bekannt geworden[1], doch kann man behaupten, daß erst die Verwendung chemisch einheitlicher reiner Körper die heutige Schwefelfarbstoffindustrie geschaffen hat. Dieser Anstoß von weitesttragender Bedeutung wurde jedoch erst 20 Jahre später von *Vidal* gegeben. Er erhitzte oder verschmolz einfache Benzol- oder Naphthalinabkömmlinge mit Schwefel allein oder mit Schwefel und Alkalien und fand, daß sich diese Ausgangsmaterialien dadurch in Farbstoffe umwandeln ließen, die sich nicht nur durch die Fähigkeit auszeichneten, ungebeizte Baumwolle direkt zu färben, sondern die auch mit einer bisher kaum gekannten Widerstandsfähigkeit gegen Zerstörung an der Faser hafteten. *Vidal* erkannte die Tragweite seiner Erfindung ganz richtig; das erste deutsche Patent[2], in höherem Maße aber noch das zweite[3] vom 10. Dezember 1893, lassen erkennen, daß er sich klar darüber war, welche Körper für die Bildung von Schwefelfarbstoffen besonders geeignet sind. Die Ausgangsmaterialien, die er angibt, p-Dioxybenzole, Toluchinon, Brenzcatechin, Dioxynaphthaline, Naphthochinon, ferner Amino- und Aminooxybenzole und ihre zahlreichen Abkömmlinge, das Azophenin, die Indamine, Nitrosophenol und Aminonaphthole, Naphthylendiamin und alle Körper, die „unter dem Einflusse der Erhitzung mit Schwefel bei Gegenwart von Alkalien in jene Körper überzugehen vermögen, wie Azofarbstoffe, Oxyazo-Azoxyverbindungen — diese Ausgangsmaterialien sind, allein, in Gemengen, oder als Komponenten von Kondensationsprodukten, auch späterhin so häufig als Ursprungskörper zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen verwendet worden, daß man sagen kann: die Schwefelfarbstoffchemie wäre ohne diese Körper undenkbar. Und so stellen diese Patente denn auch ein Arbeitsprogramm auf Jahre hinaus dar; sie sind wohl die meistzitierten Schwefelfarbstoffpatente, und ihr Inhalt bot zahlreichen späteren Erfindern Stoff und Anregung für manche zu wertvollen Schwefelfarbstoffen führende Untersuchung. *Vidal* konnte, wohl zu seinem eigenen Schaden, eine genaue Bearbeitung all dieser Körper, insbesondre bei dem damaligen Stande der Kenntnisse, nicht vornehmen. Seine Bedeutung als Erfinder wird dadurch jedoch nicht geringer; die Erkenntnis nicht nur der Vorzüge seiner neuen Farbstoffe veranlaßte ihn, Reinigungsverfahren ausfindig zu machen, die erst die Verwendung der Produkte für den Druck ermöglichten[4]. Und er war es schließlich, der auch die ersten theoretischen

[1] D. R. P. 118 701 (ungesättigte Fettsäuren); D. R. P. 103 302 (Pyroxylin und nitrierte Cellulosederivate); D. R. P. 115 337 (nitrierte Harze); E. P. 8229/00 (Sulfitcelluloseabwässer); A. P. 909 151 bis 909 156 (Polysaccharide, Stärke usw.); A. P. 909 227 (verschiedene Zucker); A. P. 886 532 (Holzteerrückstände); F. P. 306 672 (gerbstoff- und cellulosehaltige Substanzen). *Vanino:* Neueste Erfindungen und Erfahrungen **1908**, 130 und 153 (Hopfenabfälle, Kakaoschalen und Cichorie).

[2] D. R. P. 84 632 und Zusatz 91 719 vom 23. III. 1894.

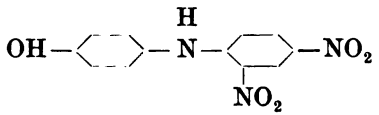
[3] D. R. P. 85 330 und Zusatz 90 369 vom 23. III. 1894, F. P. 231 188 und 236 405.

[4] D. R. P. 88 392, 91 720, 94 501.

Erklärungsversuche über die Konstitution der Schwefelfarbstoffe gab. Wenn diese Erklärungsversuche auch nicht exakt begründet sind, so besitzen sie doch einen so hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, daß sie heute noch für manche Gruppen der Schwefelfarbstoffe als richtig angenommen werden; zum mindesten erleichterten erst diese von *Vidal* veröffentlichten theoretischen Daten den Ausbau der aus einfachen Benzolderivaten hervorgehenden Schwefelfarbstoffe nach der Diphenyl- und Thiodiphenylaminreihe. Nach einem Ausspruche *Lord Ramsays* ist eine Hypothese eine Voraussetzung, von der man hofft, daß sie sich nützlich erweisen werde; in diesem Sinne haben die *Vidal*schen theoretischen Publikationen zur Konstitutionsfrage der Schwefelfarbstoffe schon ihre volle Existenzberechtigung dargetan, noch ehe sie die festen Stützpunkte innehatten, die sie heute besitzen.

Die Farbstoffe gewannen nur langsam an Boden: zum Teil haftete ihnen noch der Geruch des Cachou de Laval an, zum Teil war es das selbstverständliche Mißtrauen gegen das Neue[1], das heute noch alle Laien an die Giftigkeit und — auch viele Nichtlaien! — an die typische Lichtunechtheit[2] der Anilinfarben glauben läßt, zum Teil war aber auch ein gewisses Mißtrauen wegen der Ungleichartigkeit der Produkte noch gerechtfertigt. Die Thiocatechine, die *Vidal* im Jahre 1894 erfunden hatte[3], waren schwer löslich und wirklich nicht sehr lichtecht, und auch die schnell entstandenen Konkurrenzprodukte, wie Katigenschwarzbraun (1896), Immedialbraun (1897), die Echtschwarzmarken der *Bad. Anilin- und Sodafabrik* usw., hatten noch recht viele Mängel, was sich unter anderem durch die zum Teil recht komplizierten Färbevorschriften äußerte.

Einen Wendepunkt für die Schwefelfarbstoffindustrie bedeutete das Jahr 1897 durch die Erfindung des Immedialschwarz, das man durch Erhitzen von Oxydinitrodiphenylamin



mit Schwefelnatrium und Schwefel erhält. Man hatte bis dahin braune, schwarzbraune, schwärzliche und gelbbraune Schwefelfarbstoffe — durchweg wenig wertvolle, unausgesprochene Nuancen — erhalten; auch die Vidalschwarz der Jahre 1893 und 1895 waren keine rein schwarz färbenden Farbstoffe und die Färbungen bedurften der Nachbehandlung mit Fixierungsmitteln. Darum war die Auffindung des Immedialschwarz[4] nicht nur ein Ereignis, sondern auch ein Wendepunkt für die Farbstoffindustrie und für die Färbereipraxis, insofern als das Immedialschwarz das erste Glied einer

[1] Chem.-Ztg. **1895**, 1853 und 2007.

[2] *A. Kertesz:* Färber-Ztg. **1910**, 287.

[3] D. R. P. 82 748.

[4] D. R. P. 103 861 und A. P. 610 541, *Kalischer*, übertragen auf *Leop. Cassella & Co.*, Frankfurt a. Main (vgl. hierzu D. R. P. 99 039 — das erste Diphenylaminderivat verschmolz demnach *Vidal*).

langen Reihe der wertvollsten schwarzen Schwefelfarbstoffe darstellt, die nun alle über die außerordentlich leicht in reinster Form erhaltbaren Nitrodiphenylaminderivate zugänglich waren. Aber gerade das obige Oxydinitrodiphenylamin (das Ausgangsmaterial für das Immedialschwarz) ist prädestiniert zur Bildung eines hervorragenden Schwefelfarbstoffes, allein schon wegen seiner Verwandtschaft mit p-Aminophenol und Dinitrophenol, zwei Körper, für die *Vidal* schon die besondere Eignung, Schwefelfarbstoffe zu geben, festgestellt hatte[1]; und in der Tat handelte es sich um einen Farbstoff, der an Intensität, Schönheit und Echtheit sogar mit dem Anilinschwarz in Wettbewerb zu treten vermochte, der die — für damalige Verhältnisse, wo die blauen Schwefelfarbstoffe noch unbekannt waren — schätzenswerte Eigenschaft besaß, durch Oxydation auf der Faser in ein echtes — oder durch Oxydation in Substanz in ein in der Küpe färbbares — farbstarkes Blau überzugehen, der aber trotzdem (im Gegensatz zu den Vidalschwarzmarken) ein direktes unveränderliches Schwarz färbte — kurz: Der Farbstoff besaß Vorzüge, wie keiner der bisher bekannten Farbstoffe dieser Klasse. Es gab in der Folge bald kaum eine Fabrik, die nicht ebenfalls ein schwefelhaltiges Schwarz in ihrem Produktionsverzeichnis geführt hätte; so entstand speziell auf dem Schwarzmarkte ein heftiger Konkurrenzkampf, der den Preis dieser Marken eine Zeitlang äußerst niedrig hielt; erst eine im Jahre 1909 abgeschlossene Konvention vermochte den verschiedenen Interessen gerecht zu werden.

Im Jahre 1897 waren neben den Vidalfarbstoffen bekannt: Das Immedialschwarz und sein blaues Umwandlungsprodukt, Immedialblau C, die entsprechenden Konkurrenzprodukte Kryogenblau G und R[2], Sulfanilinschwarz (*Kalle & Co.*, Biebrich), Katigenschwarz T (Farbenfabr. *vorm. F. Bayer*, Elberfeld), eine große Zahl von Braunmarken und das abseits stehende Anthrachinonschwarz der *Bad. Anilin- und Sodafabrik*. Bekannt war ferner auch schon ein an und für sich wertloser grüner Schwefelfarbstoff[3]; er verdankte seine Entstehung einem Zusatz von Kupfer zur Schmelze, eine Modifikation, die später in anderer Anwendung bedeutende Wichtigkeit erlangen sollte. In diese Zeit fiel auch die erste Darstellung eines Schwefelfarbstoffes mit Hilfe von Chlorschwefel[4] und jene eines schwarzen Schwefelfarbstoffes mittels Thiosulfat[5] (Claytonschwarz). Von 1898 bis annähernd 1904 sehen wir eine so rapid fortschreitende Entwicklung in der Erfindung neuer Schwefelfarbstoffe, wie sie in der Geschichte der chemischen Industrie ihresgleichen sucht. In der Zeit vom 1. Januar 1900 bis 1. Juli 1902 erscheinen im Durchschnitt wöchentlich zwei Patente[6], eine Folge der einfachen Herstellungsweise der neuen Produkte und eine Folge ferner des Um-

---

[1] D. R. P. 85 330 und 98 437, 1896.
[2] *Friedländer:* Fortschr. d. Teerfarben-Ind. **5**, 419.
[3] D. R. P. 101 577: *Lepetit, Dollfuß* und *Ganßer*.
[4] D. R. P. 103 646: *L. Cassella & Co.*
[5] D. R. P. 106 030: *Clayton Comp.*, 19. Juni 1898.
[6] *Friedländer:* Fortschr. d. Teerfarben-Ind. **6**, 611.

standes, daß die großen Farbenfabriken, die fast ausschließlich als Patentnehmer auftraten, über eine große Zahl von Ausgangsmaterialien verfügten, die nun alle (außer der Verwendung für ihren ursprünglichen Bestimmungszweck) auch mit mehr oder weniger Erfolg auf ihre Verwendbarkeit zur Bildung von Schwefelfarbstoffen geprüft wurden. Verschmolzen wurde jedenfalls alles, und wenn auch viele der so entstandenen Farbstoffe nur ein kurzes Dasein fristeten, so hatte diese fieberhafte Tätigkeit doch auch ihre Vorteile, insofern als bald eine gewisse Übersättigung des Marktes und eine Art von Abspannung eintrat, so daß Zeit zum Ausbau der Resultate übrigblieb. Man hatte wohl schon versucht, durch Variationen der Schmelztemperatur und -dauer reinere und farbkräftigere Produkte zu erhalten, nunmehr lernte man jedoch den Gebrauch von Lösungs- und Schmelzenverdünnungsmitteln kennen, man arbeitete die Reinigungsverfahren weiter aus[1] und wurde durch Verbesserung der Abscheidungsmethoden instand gesetzt, die Schwefelfarbstoffe in reiner, konzentrierter und stets gleichmäßiger Form zu liefern. Der Nuancenreichtum stieg durch die Anwendung von geeigneten Mischungen und Einstellungen. Die Folge der verbesserten Schmelzmethoden war die Auffindung der bisher übersehenen blauen Schwefelfarbstoffe und ihre Herstellung aus den Reduktionsprodukten der zur Schwarzfabrikation dienenden nitrierten Ausgangsmaterialien[2]. Wenn auch die erzielten Nuancen zunächst noch trüb waren, so hatten diese Farbstoffe doch den Vorzug, in direkter Schmelze zu entstehen und auch direkt zu färben, so daß man nicht darauf angewiesen war, schwarze Schwefelfarbstoffe durch Oxydation (Entwicklung auf der Faser) in blaue zu verwandeln.

Einen größeren Fortschritt brachte jedoch erst wieder das Jahr 1900 durch die Erfindung des Immedialreinblau, des ersten klaren leuchtenden Schwefelfarbstoffes von methylenblauartiger Nuance[3]. Er erlangte zwar in der Praxis zunächst nicht die volle Bedeutung, da die ersten Produkte in der Färberei einige Schwierigkeiten bereiteten und nicht genügend echt waren, seine Wichtigkeit beruht jedoch darauf, daß die schon früher[4] mit geringem Erfolge auf Schwefelfarbstoffe verarbeiteten Indophenole nunmehr in die erste Reihe der Ausgangsmaterialien traten. Immer mehr gerieten nun für diese prächtigen Farbstoffe die alten Schwefelungsmethoden in den Hintergrund; die „Kochung", d. h. das Schwefeln der Substanzen unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel unterm Rückflußkühler[5] bei Temperaturen wenig über 100°[6] ist seither für Farbstoffe, die sich bei diesen Temperaturen überhaupt bilden, die meist geübte Darstellungsweise. Die Immedialindone, Katigenindigo, die Thion-, Kryogen- usw. Blau wären durch Beibehaltung der alten Polysulfidschmelze mit ihren wechselnden Temperaturen

---

[1] D. R. P. 135 952 und 136 188.
[2] D. R. P. 116 337, 112 399 und Zusatz, 118 440 u. a.
[3] D. R. P. 134 947 vom 19. August 1900, A. P. 693 633, *v. Weinberg* und *Herz*.
[4] D. R. P. 131 999 von 1899 und 132 212 von 1898.
[5] D. R. P. 127 835; vgl. reichsgerichtliche Entscheidung vom 27. März 1909.
[6] Siehe Angabe im D. R. P. 134 947.

und der stets drohenden Gefahr lokaler Überhitzung nie aufgefunden worden.

Nahezu vom selben Tage, von dem das Immedialreinblaupatent datiert ist, stammt eine weitere Erfindung, ebenfalls der Firma *L. Cassella & Co.*[1], die die Nuancenmannigfaltigkeit weiterhin vergrößerte. Es handelt sich um den ersten Schwefelfarbstoff von rötlicher Farbe, der durch Schwefelung des Aminooxyphenazins erhalten wurde. Schon vorher[2] waren Derivate der Phenazine der Schwefel-Schwefelnatriumschmelze unterworfen worden; man hatte jedoch schwarze Schwefelfarbstoffe erhalten. Besonders unter Anwendung einer von den *Höchster Farbwerken* erfundenen Modifikation (Zusatz von Kupfersalzen zur Schmelze[3]) erzielte man später aus verschiedenen Azinabkömmlingen klare violette, bordeaux- bis gelbrote verhältnismäßig echte Schwefelfarbstoffe[4], deren rötlichster Repräsentant der Höchster Thiogenpurpur[5] ist; sie enthalten, wie man heute annimmt[6], alle noch das unveränderte Azinmolekül, das durch Eintritt von Mercaptan-, Di- und Polysulfidgruppen die Fähigkeit erhält, sich in Schwefelnatrium zu lösen. Durch diese Erkenntnis war es verständlich geworden, warum die ursprünglich rote Nuance der Azinfarbstoffe durch die Schwefelung keine wesentliche Veränderung erfährt; zugleich war aber auch die Möglichkeit gegeben, durch Einführung solcher die Schwefelnatriumlöslichkeit bedingender Gruppen in rein rote Farbstoffe anderer Klassen zu ebensolchen rein roten Schwefelfarbstoffen zu gelangen[7]. Theoretisch wurde dieses Ziel durch Einführung von Sulfhydrylgruppen in rote Azofarbstoffe erreicht; die nach einem Patente der *Basler Chem. Industrie-Ges.*[8] dargestellten Sulfinazofarbstoffe ziehen tatsächlich direkt auf Baumwolle, sie färben der Nuance der verwendeten Azofarbstoffe entsprechend; in der Praxis aber haben diese Farbstoffe aus später erörterten Gründen keine große Bedeutung erlangt. Wie Überlegungen dieser Art schließlich *Friedländer* zu seiner Thioindigosynthese führten, ist in dem der vorliegenden Sammlung angehörigen Werke über Küpenfarbstoffe von *Vongerichten* ausgeführt[9]. (Siehe S. 90.)

In der Gelb- und Braungruppe hatte man wohl seit Erfindung der Thiocatechine durch *Vidal*[10] namhafte Verbesserungen erzielt[11]; zu rein gelben bzw. orangefarbenen Schwefelfarbstoffen von auch ohne Nachbehandlung hervorragender Echtheit gelangte man jedoch erst durch die Schwefelung

---

[1] D. R. P. 126 175, A. P. 701 435, *A. v. Weinberg.*

[2] F. P. 299 531 der *Akt.-Ges. für Anilinfabr. Berlin* und D. R. P. 120 561.

[3] D. R. P. 171 177.

[4] *Schwalbe:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1907**, 433.

[5] D. R. P. 181 125 von 1905; siehe Chem.-Ztg., Rep. **1905**, 363.

[6] *Friedländer:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1906**, 618.

[7] *Friedländer* und *Mauthner:* Chem. Centralbl. **1904**, II, 1174.

[8] D. R. P. 161 462 vom 7. November 1903.

[9] Chemische Technologie in Einzeldarstellungen. Herausg. *F. Fischer.* Leipzig, Spamer.

[10] D. R. P. 82 748.

[11] D. R. P. 126 964 und 128 659.

von m-Toluylendiamin und seiner Derivate, z. B. der Thioharnstoffabkömmlinge[1], und zwar wieder nur dadurch, daß man die Methode des Verschmelzens änderte und nicht mit Schwefelalkali und Schwefel, sondern nur mit Schwefel allein verschmolz. Es möge schon an dieser Stelle betont werden, daß die Schwefelung einer organischen Substanz mittels der verschiedenen Schwefelungsmittel wohl häufig zu denselben chemischen Endprodukten führt, daß aber die Wahl des Schwefelungsmittels von entscheidender Bedeutung für die Darstellung des resultierenden Farbstoffes ist. Zu den ersten Vertretern dieser wertvollen Farbstoffe gehörte das Immedialgelb[2] und Immedialorange[3].

Alle diese Schwefelfarbstoffe entstehen durch die mehr oder weniger modifizierte gewöhnliche Schwefel- oder Polysulfidschmelze; in dem Maße aber, als sich die Vorstellungen über den inneren Bau der Schwefelfarbstoffe klärten, und als man zu der Erkenntnis kam, daß verschiedene Schwefelungsmittel einen Körper — z. B. vom Typus des p-Aminophenols — in Thiodiphenylaminderivate überführen können, daß aber nur ein besonderes Schwefelungsmittel unter bestimmten Bedingungen imstande ist, zu einem wertvollen Farbstoff zu führen — in dem Maße wuchsen auch die Bestrebungen, die Schwefelfarbstoffe nicht nur nach bloß empirischen Methoden darzustellen. Bis zu einem gewissen Grade blieb der Erfolg nicht aus: nachdem *A. G. Green* und *A. Meyenberg* schon 1898, gestützt auf die von *Vidal* zuerst ausgesprochene Vermutung, daß die schwarzen und blauen Schwefelfarbstoffe Thiazine seien, mit Hilfe von Thiosulfosäuren zu einer Art Synthese von Schwefelfarbstoffen gelangt waren[4], wurden von *Bernthsen* und der *Bad. Anilin- und Sodafabrik* späterhin sehr bedeutende Resultate erzielt[5], so daß man heute tatsächlich von dem gelungenen Aufbau gewisser blauer Schwefelfarbstoffe sprechen kann[6]; völlig einwandfrei bewiesene Konstitutionsformeln lassen sich allerdings noch nicht aufstellen.

Mit diesen Jahren war der Höhepunkt in der Auffindung neuer Schwefelfarbstoffe überschritten. Die nunmehr bis zum heutigen Tage noch erschienenen Patente enthalten zum Teil recht unwesentliche Verbesserungen alter Verfahren, zum Teil aber gehen sie von von relativ komplizierten Ausgangsmaterialien aus, deren Herstellungskosten die errungenen Vorteile nicht aufwiegen. Nur hervorragend echte — besonders chlorechte — reine Nuancen, billig herstellbar, haben in der Schwefelfarbstoffreihe noch Aussicht auf Erfolg; dazu kommt noch, daß die Konkurrenz der neuen Küpenfarbstoffe sich recht erheblich fühlbar macht. Besonders die neuen Hydronblau-

---

[1] D. R. P. 144 762 der *Bad. Anilin- und Sodafabrik*, erteilt 20. Juli 1903.

[2] D. R. P. 139 430, *L. Cassella & Co.*, erteilt am 12. Januar 1903, A. P. 712 747, *A. v. Weinberg* und *O. Lange.*

[3] D. R. P. 152 595, *L. Cassella & Co.*, ab 7. Mai 1902; A. P. 714 542, *A. v. Weinberg* und *O. Lange.*

[4] D. R. P. 120 560, 127 440, 127 856, 128 916, 130 440.

[5] D. R. P. 167 012, 178 940, 179 225.

[6] D. R. P. 178 940, letzter Absatz in Beispiell.

Marken von *L. Cassella & Co.*[1] scheinen nach neuerdings erschienenen Angaben[2] mit Echtheitseigenschaften — besonders gegen Chlor und Kochen — ausgestattet zu sein, die jene zahlreicher anderer Farbstoffe, sogar jene des Indigo, weit in den Schatten stellen.

Die ursprünglichen Färbemethoden der Schwefelfarbstoffe haben wie diese selbst ebenfalls manche Wandlung durchgemacht. Die ersten Vidalfarbstoffe wurden nicht viel anders wie die Cachou de Laval gefärbt[3]: man imprägnierte das Gewebe mit der siedenden alkalischen Farbstofflösung und fixierte mit Hilfe einer Metallsalzlösung; erst dadurch wurden die unscheinbaren grünlichen Töne zu den dunklen echten Färbungen „entwickelt". Deshalb war auch der Druck mit diesen Farbstoffen nur dergestalt ausführbar, daß man irgendeine Metallsalzlösung auf das Gewebe aufdruckte und bei der nun folgenden Färbung mit der kochenden Farbstofflösung eine Fixierung des Farbstoffes nur an den Stellen erzielte, die mit Metallsalz bedruckt worden waren.

Die ersten Schwefelfarbstoffe enthielten eine derartige Menge anorganischer Salze, daß man 10, 20, sogar 30% vom Gewicht der Baumwolle an Farbstoff brauchte; heute gibt es Schwefelfarbstoffe, die in 1- und 2proz. Färbung schon genügende Intensität besitzen. Während noch Ende der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts egale Färbungen mit Schwefelfarbstoffen kaum zu erzielen waren, da die dem Gewebe anhaftende Färbeflotte unter dem Einflusse der Luftoxydation zu Fleckenbildung führte, während ferner die damals üblichen Nachbehandlungsmethoden höchst ungünstig auf die Festigkeit des Gewebes einwirkten, ist man heute durch vervollkommnete Färbeverfahren imstande, mit den für die anderen Farbstoffe üblichen (für Zwecke der Schwefelfarbstoff-Färberei geringfügig modifizierten) maschinellen Einrichtungen mit Schwefelfarbstoffen sogar helle Nuancen in völlig gleichmäßiger Färbung zu erzielen; bzw. man lernte es, den die Faser schädigenden Einfluß der in saurer Lösung ausgeführten Nachbehandlungsmethoden auszuschalten. In neuester Zeit sind die Schwefelfarbstoffe durch die Möglichkeit, sie auch unter Verwendung der gebräuchlichen Kupferwalzen drucken zu können, sowie dadurch, daß man sie immer häufiger in mechanischen Färbeapparaten färbt, in stetig steigendem Maße in Aufnahme gekommen und haben zahlreiche für gewisse Zwecke bisher ausschließlich übliche Farbstoffe, wie Indigo, Anilinschwarz, Catechu usw. teilweise aus ihrer Position verdrängt. So ist schließlich die bedeutsame Prophezeiung des *Wirth*schen Zirkulars von der Möglichkeit „des Verdrängens der übrigen Farbstoffe durch schwefelhaltige direkt ziehende Baumwollfarbstoffe" doch teilweise in Erfüllung gegangen.

Eine schwierige Frage auf dem Gebiete der Schwefelfarbstoffe ist jene des Patentschutzes, also die Beurteilung, ob ein Anspruch sich tatsächlich auf eine Neuerung oder wesentliche Verbesserung stützt. Da die Patent-

[1] D. R. P. 222 460, 224 590, 224 591 u. a.

[2] Färber-Ztg. **1910**, 350 und **1911**, 293. — Leipz. Färber-Ztg. **1911**, 276.

[3] *O. N. Witt:* Ber. **7**, 1531.

literatur nahezu die einzige Quelle ist, die uns zur Verfügung steht, tritt die Frage der Patentabschätzung nach dem Wert der einzelnen Verfahren auch an uns heran. Es ist an und für sich eine schwierige Sache, Angaben von Parteien — denn ein Patentanspruch ist ja nichts anderes — kritisch zu verwerten; in manchen Fällen wird eine solche Beurteilung überhaupt zur Unmöglichkeit, wenn man nicht selbst in dem fraglichen Gebiete tätig ist und die betreffenden Farbstoffe sehen und prüfen kann.

Einige Beispiele werden die hier obwaltenden Verhältnisse klarlegen: Dinitrooxydiphenylamin gibt ebenso wie sein Reduktionsprodukt, das Diaminodioxydiphenylamin, wie wir heute wissen, Immedialschwarz, trotzdem die Ausgangsmaterialien eigentlich zwei völlig verschiedene Körper sind. In den Jahren 1901 und 1903 entspann sich tatsächlich in dieser Angelegenheit zwischen den beteiligten Faktoren ein Patentstreit, da die Tatsache, daß nachgewiesenermaßen die in o-Stellung zum Diphenylaminstickstoff befindliche Nitrogruppe in der Polysulfidschmelze zunächst reduziert wird, nicht ohne weiteres zu der Folgerung berechtigt, daß die zweite Nitrogruppe ebenfalls gleichzeitig in die Aminogruppe sich verwandelt, und da — wie später beschrieben — inzwischen anderweitige Kondensationen eintreten können, die einen anderen Farbstoff entstehen lassen, als im ersteren Falle. In diesem Falle gelang der Nachweis der Identität der beiden Farbstoffe, da bewiesen werden konnte, daß sich Dinitrooxydiphenylamin in der Polysulfidschmelze zunächst in Diaminooxydiphenylamin umwandelt (siehe organische Ausgangsmat., S. 111, ferner 216) und die beiden Körper demnach übereinstimmende Farbstoffe geben müssen. In anderen Fällen ist ein solcher Nachweis bei unserer Unkenntnis der Vorgänge in der Polysulfidschmelze nicht zu führen. m-Kresol gibt z. B. einen braunen Schwefelfarbstoff[1], ebenso geben gewisse Naphthalintrisulfosäuren ebenfalls braune[2] bis schwarze Schwefelfarbstoffe[3]; niemand wird die Patentfähigkeit der beiden Farbstoffe bezweifeln, und dennoch ist es nicht ausgeschlossen, daß aus der Naphthalintrisulfosäure unter dem Einflusse der Polysulfidschmelze m-Kresol entsteht[4]. — Seit jeher gab es auf dem Gebiete der Schwefelfarbstoffe Überraschungen; man erhält eben selten einheitliche Endprodukte, sondern meistens Gemenge verschiedenfärbender Substanzen[5]; man besitzt kein Unterscheidungsmerkmal der fertigen Farbstoffe, keine physikalischen Konstanten, nicht einmal einwandfreie Reaktionen auf die sich von verschiedenen Ausgangsmaterialien ableitenden Gruppen von Schwefelfarbstoffen, so daß die Entscheidung der Neuheit eines Verfahrens in manchen Fällen überhaupt nicht zu treffen ist. Neun deutsche und ebensoviel ausländische Patente, die voneinander verschieden sind, beziehen sich auf das Dinitrophenolschwarz; ein Blick in die Tabelle auf S. 376 beweist, daß es sehr schwer sein dürfte, in diesem Falle

[1] D. R. P. 102 897.
[2] D. R. P. 198 049.
[3] D. R. P. 98 439.
[4] D. R. P. 81 484; Chem. Centralbl. 1899, II, 1131.
[5] D. R. P. 109 456.

zu entscheiden, welche von den Verfahren heute noch patentfähig wären! Besonders kompliziert werden die Verhältnisse dadurch, daß zuweilen eine geringfügig erscheinende Schmelzmodifikation, wie z. B. Änderung der Temperatur, der Schmelzdauer usw., zu einem Schwefelfarbstoff führen kann, der in seinen sämtlichen Eigenschaften etwas völlig Neues bietet, so daß ein solches Verfahren tatsächlich eine technische Neuerung (oder Verbesserung) darstellt. Dialkylaminooxydiphenylamin gab z. B., bei Temperaturen um 180° mit Polysulfid verschmolzen, einen unbedeutenden bläulich färbenden Schwefelfarbstoff[1]; bei höchstens 140° jedoch, am besten bei 115 bis 120°, entsteht das Immedialreinblau[2]. Ein anderer Patentnehmer vollzog nun die Schwefelung unter Glycerinzusatz[3], d. h. er verhinderte dadurch die Schmelze am Eintrocknen, ebenso, wie der Erfinder des Immedialreinblaus durch Ersatz des verdampfenden Wassers oder durch Benutzung des Rückflußkühlers die Höhererhitzung der Schmelze vermieden hatte. Da die aus den beiden Patentansprüchen zu ersehende Temperaturdifferenz von 5° nicht in Betracht kommt, und da, wie das Patent 141 752 in Beispiel 1 selbst sagt, die Endprodukte nicht verschieden, sondern ähnlich sind, so erscheint hier einfach eine Vorkehrung patentiert, die das Eintrocknen der Schmelze verhindert, eine Vorkehrung, wie sie längst bekannt war[4]! Ein anderer Patentnehmer setzte zur Schmelze des Immedialreinblauausgangsmaterials statt Glycerin Naphthole zu[5], um die Homogenität der Schmelze zu erhalten und erreichte das gleiche wie das Patent 141 752 durch Glycerinzusatz, „obwohl sich Glycerin und Naphthole", wie es in der weiteren Begründung heißt, „in chemischer und physikalischer Beziehung in keiner Weise nahestehen." Als technischer Vorteil, der als patentfähige Verbesserung in der Darstellung der blauen Farbstoffe aus Dialkylaminooxydiphenylamin angesehen wurde, erscheint demnach hier der Zusatz des indifferenten Naphtholes zur Schmelze!

Häufig sind Umgehungen in sehr eleganter Weise ausgeführt, so daß die Erteilung des Patentes an die Gegenpartei nicht verhindert werden konnte. Es wurden z. B. anstandslos Patente erteilt, die Schutz für die Darstellung von Schwefelfarbstoffen aus gewissen Azofarbstoffen[6] verlangten, obwohl es seit den ersten Vidalpatenten bekannt war, daß Azofarbstoffe aus einem fixen Bestandteil und einer flüchtigen Base in der Polysulfidschmelze glatt die Base abspalten, die unverändert wegdestilliert, während der fixe Bestandteil — um den es sich eben handelte! — normal verschmolzen wird. Oder man stellte andere durch Reduktion leicht spaltbare Verbindungen dar[7] (wie z. B. Phenoläther) usw. Kurz, würde man aus den rund 500 Schwefel-

[1] D. R. P. 132 212.
[2] D. R. P. 134 947.
[3] D. R. P. 141 752.
[4] D. R. P. 127 835.
[5] D. R. P. 150 546.
[6] Gruppe VII, 1; siehe aber auch organ. Ausgangsmaterialien S. 174.
[7] D. R. P. 144 765.

farbstoffpatenten nur diejenigen herausnehmen, die wirklich Neues bringen, so blieben wohl kaum 100 übrig. Um so weniger, als es auch zahlreiche sog. Ausarbeitungspatente gibt: oft wurde nämlich, besonders während der Blütezeit der Schwefelfarbstofferfindungen, das erste Resultat sofort zum Patent angemeldet und erst im Verlauf der Ausarbeitung wurden nun Verbesserungen und Vereinfachungen der Schmelze[1] erzielt, oder man fand irgendein Homologes oder Derivat des ursprünglichen Ausgangsmaterials, das ähnliche oder bessere Resultate gab[2], so daß zuweilen mehrere Patente ein und dasselbe Gebiet behandeln, bis schließlich eine endgültige Vorschrift erzielt wird. Nicht selten sind überhaupt Angaben von Patenten mit Vorsicht aufzunehmen; kommt es doch vor, daß sie sich teilweise widersprechen (D. R. P. 105 632 und 134 704 z. B.).

Der Wert der einzelnen Patente ist demnach sehr verschieden zu beurteilen und die Schwierigkeit der Beurteilung wächst, wenn man sich mit dem ausländischen Patentmaterial beschäftigt. Die sehr allgemein und häufig unbestimmt gehaltenen Angaben lassen zuweilen kaum erkennen, ob es sich um längst bekannte Ausgangsmaterialien und Verfahren handelt oder um neue Ideen. Ein geradezu klassisches Beispiel für die „Vielseitigkeit" mancher Erfinder ist das englische Patent 11 370/1896; in diesem sind als Ausgangsmaterialien annähernd alle Körper der aromatischen Reihe genannt!

Zum Schlusse dieses Abschnittes sind im folgenden die Benennungen der Schwefelfarbstoffe zusammengestellt, wie sie die einzelnen Firmen für ihre Produkte gewählt haben; dieser Handelsname läßt also den Ursprung des Farbstoffes direkt erkennen. (Firmenregister S. 483.)

Es fabrizieren:

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M.: Immedialfarbstoffe;
Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer, Elberfeld: Katigenfarbstoffe;
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst: Thiogen- und Melanogenfarbstoffe;
Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.: Kryogenfarbstoffe;
Aktiengesellschaft für Anilinfabr., Berlin-Treptow: Schwefelfarbstoffe;
Kalle & Co., Biebrich a. Rh.: Thionfarbstoffe („Sulfanilinbraun");
Farbwerke vorm. A. Leonhardt, Mühlheim a. M.: Pyrolfarbstoffe;
Gesellschaft für chemische Industrie, Basel: Pyrogenfarbstoffe;
J. R. Geigy, Basel: Eklipsefarbstoffe;
Weiler ter Meer, Urdingen: Auronalfarbstoffe;
Farbwerke vorm. Sandoz, Basel: Thionalfarbstoffe;
Clayton Anilin Comp., Manchester: Claytonfarbstoffe;
Griesheim Elektron (Oehlerwerk), Offenbach a. M.: Thioxinfarbstoffe;
Jäger, G. m. b. H., Düsseldorf: Thiophorfarbstoffe; ferner die selten angewendeten Bezeichnungen: Amidazol-, Sulfo-, Cross Dye (Holliday)-Farbstoffe.

[1] D. R. P. 113 893, 120 476, 131 468, 131 567.
[2] D. R. P. 166 865, 166 981, 171 118.

II. Die Schwefelung organischer Körper.

Die Schwefelfarbstoffe entstehen aus den verschiedensten organischen Substanzen durch Schwefelung. Es erscheint demgemäß geboten, mit Hilfe von Beispielen einen Überblick zu schaffen über die Art, wie der Schwefel in Form der verschiedenen Schwefelungsmittel auf die Körper einwirkt, und wie weit die Veränderungen gehen, die die Körper durch den Schwefeleintritt erfahren. Zahlreiche der nun zu beschreibenden Schwefelungsreaktionen, ebenso wie ihre Endprodukte, werden uns später wieder begegnen.

Es ist nicht gleichgültig, ob wir den Schwefel als solchen in elementarer Form einwirken lassen und die Substanz mit ihm zusammenschmelzen oder ob wir ihn in alkalischer, oder konzentriert schwefelsaurer Lösung, oder ob gebunden an Chlor, Phosphor, Kohlenstoff usw. anwenden. Wenn auch häufig mit verschiedenen Schwefelungsmitteln dieselben Körper erhalten werden, so ist doch schon durch die Löslichkeitseigenschaften der betreffenden Substanz ein gewisses Abhängigkeitsverhältnis von dem Schwefelungsmittel gegeben. Es ergibt sich demnach nach kurzer Besprechung der älteren bekannten Einwirkungsprodukte von Schwefel auf organische Substanzen folgende Einteilung:

Schwefelung mit Hilfe von

1. Elementarem Schwefel;
2. Schwefel und Alkalien;
3. Chlorschwefel;
4. Phosphorschwefel;
5. Schwefelsesquioxyd, Thiosulfat, Schwefelkohlenstoff und andere Schwefelungsmittel.

A. Anfänge der Schwefelung.

Die erste Eigenschaft des Schwefels, die man erkannte und sich zunutze machte, war seine Brennbarkeit und die Desinfektionskraft des bei seiner Verbrennung entstehenden Schwefeldioxydes[1]. Dieser Eigenschaft, zu verbrennen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdankt er wohl auch die wichtige Stellung als zweiter Hauptbestandteil der Metalle, die ihm das *Geber*sche[2] Zeitalter zuwies. Über die elementare Natur des Schwefels war man sich vor 100 Jahren noch nicht klar: *Girtanner* († 1800) hielt ihn noch für ein Gemenge von Sauerstoff und Schwefel, und *Davy* glaubte noch 1809, in ihm einen zusammengesetzten Körper erblicken zu müssen. — Obwohl schon *W. Homberg* († 1715) durch Destillation von Schwefel mit Terpentinöl „ein saures Wasser und eine feuerfeste Erde" erhalten hatte und vor der Mitte des vorigen Jahrhunderts *Anderson* den Schwefel mit Stearinsäure[3], *Radig* mit

[1] Odyssee XXII, Vers 481 bis 482.
[2] Summa perfect. mag. in sua natura. Rom. um 1500.
[3] Chem. Centralbl. **1840**. 737.

Baumöl[1] u. dgl. in Reaktion brachte, hielt man ihn für ein reaktionsträges Element, bis *Reimsch*[2] durch Verschmelzen von Rindstalg, Leinöl usw. mit Schwefel neben den Produkten, die er studieren wollte, so große Mengen Schwefelwasserdtoff erhielt, daß er die Reaktion direkt als Darstellungsweise für dieses von *Scheele* entdeckte Gas[3] empfahl. (60 Jahre später wurde ein Patent auf die Herstellung brauner Schwefelfarbstoffe durch Erhitzen ungesättigter Fettsäuren, Leinöl, Rinds- und Schweinetalg, mit Schwefel und Soda auf 320 bis 330° erteilt[4].) Bald erkannte man auch die Heilkraft schwefelhaltiger Verbindungen[5] und lernte die Reaktionsfähigkeit des elementaren Schwefels immer mehr kennen; aber erst die *Croissant-Bretonnière*sche Erfindung brachte uns die Erkenntnis, daß es kaum eine Substanz gibt, die durch die Behandlung mit Schwefel bei höherer Temperatur nicht durchgreifend verändert würde; vermag man doch bei Temperaturen nahe der Rotglut Schwefel sogar mit Natriumacetat unter Bildung löslicher färbender Verbindungen in Reaktion zu bringen[6].

B. Schwefelung chemisch einheitlicher Körper.

1. Organische Körper (der aromatischen Reihe) und *elementarer Schwefel.*

a) Primäre Amine.

Die erste Schwefelung einer einheitlichen organischen Substanz wurde von *Merz* und *Weith* 1869 ausgeführt; sie erhitzten Anilin, Acetanilid, Glycerin, Naphthalin und andere Körper mit Schwefel auf höhere Temperaturen[7]. Sie erhielten wohlcharakterisierte krystallisierte Körper, deren nähere Untersuchung ergab, daß beim Kochen mit Anilin unterm Rückflußkühler bis zum Aufhören der anfänglich stürmischen Schwefelwasserstoffentwicklung ein Körper entsteht, der durch Zusammenoxydieren zweier Anilinmoleküle gebildet wird[8]. Das Thioanilin, wie sie den Körper nannten[9],

$$NH_2—C_6H_4—S—C_6H_4—NH_2,$$

bildete sich jedoch erst dann glatt neben nur geringen Mengen harziger Produkte, wenn dafür gesorgt wurde, daß der freiwerdende Schwefelwasserstoff sofort außer Reaktion trat, so daß unerwünschte Nebenbildungen vermieden wurden. Durch Zusatz von Bleiglätte wurde so die Ausbeute bedeutend ge-

---

[1] Pharmaz. Centralbl. **1833**, 816.

[2] Journ. f. prakt. Chemie **13**, I, 136.

[3] 1777, von *Boyle* jedoch schon 100 Jahre vorher erwähnt.

[4] D. R. P. 118 701.

[5] *Hugo Schultz*: Studien über die Pharmakodynamik des Schwefels. Greifswald 1896; ferner *E. Baumann* und *P. Ehrlichs* Untersuchungen in den therapeut. Monatsheften 1887; ferner *A. Edinger* und *G. Treupel:* Therapeut. Monatshefte, August 1898.

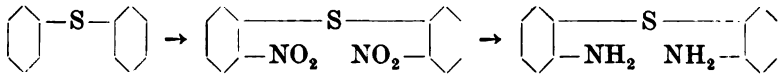
[6] *E. Kopp:* Ber. **7**, 1746.

[7] Züricher chemische Harmonika: Ber. **2**, 341.

[8] Ber. **3**, 978; vgl. Chem. Centralbl. **1869**, 977 u. 985, Entschwefelung chemischer Verbindungen.

[9] Über diese unrichtige Nomenklatur siehe *Krafft* und *Schönherr:* Ber. **22**, 822.

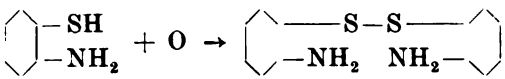
steigert[1]. Die Aufklärung der Konstitution des neuen schön krystallisierten Körpers erfolgte durch *Krafft*[2], der Phenylsulfid dinitrierte und durch Reduktion ein Diaminophenylsulfid erhielt, das sich als identisch erwies mit dem *Merz-Weith*schen Thioanilin,



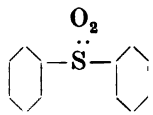
ebenso, wie umgekehrt aus dem Thioanilin durch Tetrazotierung und Abspaltung der Aminogruppen das bekannte Phenylsulfid resultierte. Die Stellung der Aminogruppen im *Merz-Weith*schen Thioanilin war lange Zeit zweifelhaft[3]. Da der Schwefel jedoch bei direkter Schwefelung stets, wie wir sehen werden, die Orthostellung zur Amino- oder Hydroxylgruppe bevorzugt, dürfte die Annahme, daß das *Merz-Weith*sche Thioanilin ein o-Sulfid ist, die richtige sein[4], trotzdem *F. Kehrmann* und *E. Bauer*[5] es in glatter Reaktion aus p-Nitroaminophenylsulfid (erhalten aus p-Nitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung) darstellen konnten (vgl. *Nietzky* und *Bothof*[3]). Und in der Tat gelang es 24 Jahre später *K. A. Hofmann*[6] durch Erhitzen von Anilin mit Schwefel bei Gegenwart von salzsaurem Anilin ein dem *Merz-Weith*schen isomeres Thioanilin und ein Dithioanilin

(I) $$NH_2(p)C_6H_4—S—S—C_6H_4(p)NH_2$$

zu erhalten, dessen Konstitution als p-Derivat dadurch bestimmt erscheint, daß es nach der *Leuckard*schen Methode[7] aus p-Nitranilin darstellbar ist. Aus den harzigen Nebenprodukten der *Merz-Weith*schen Thiobasen isolierte *K. A. Hofmann* außerdem ein Isomeres des Dithioanilins I, nämlich das Dithioanilin II (besser ist die Bezeichnung Diaminodiphenyldisulfid), dessen Konstitution aus der Entstehung desselben Körpers aus Aminophenylmercaptan[8] durch Oxydation nach *A. W. Hofmann*[9] folgte:

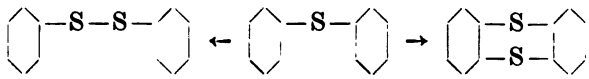
(II) 

Weitere Beziehungen zwischen Sulfid und Disulfid ergeben sich aus Versuchen von *F. Krafft* und *W. Vorster*[10]: aus Benzol und Schwefelsäureanhydrid erhält man Diphenylsulfon,



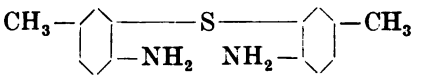
[1] Ber. **4**, 386.
[2] Ber. **7**, 385 u. 1164.
[3] Für para: *F. Krafft* und *Lyons:* Ber. **29**, 439, Fußnote; *Tassinari:* Gazz. chim. ital. **22**, 1, 504; *O. Schmidt:* Ber. **39**, 611; *Nietzky* und *Bothof:* Ber. **27**, 3261 und **29**, 2774.
[4] Für ortho: *A. W. Hofmann:* Ber. **13**, 1226; *Hinsberg:* Ber. **38**, 1131 und **39**, 2427.
[5] Ber. **29**, 2363.
[6] Ber. **27**, 2807 u. 3320.
[7] Journ. f. prakt. Chemie **41**, 199.
[8] Siehe organische Ausgangsmaterialien S. 122.
[9] Ber. **13**, 1226.
[10] Ber. **26**, 2813.

das beim Erhitzen mit Schwefel auf hohe Temperatur in Phenylsulfid übergeht. Schwefelt man dieses weiter, unter Benutzung von Selen als Überträger, so erhält man Phenyldisulfid, unter anderen Bedingungen[1] (*A. Roos*) Diphenylendisulfid:

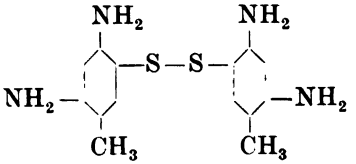


Phenyldisulfid geht übrigens, wie viele andere aromatische Disulfide, beim Erhitzen auf 280° in ein Gemenge von Mono- und Disulfid über[2]. Jedenfalls erscheinen die Beziehungen zwischen dem reinen Mono- und Disulfid insofern ziemlich kompliziert, als *Hinsberg*[3] in der Anilin + Anilinchlorhydratschmelze mit Schwefel das *Merz-Weith*sche ebenso wie das *Hofmann*sche Thioanilin vorfand, und *Hofmann* selbst feststellte, daß das primäre Einwirkungsprodukt stets das Disulfid sei, aus dem sich bei weiterem Erhitzen Schwefel abspaltet (siehe S. 22 u. 96).

Noch leichter wie Anilin reagieren seine Homologen. So stellten *Merz* und *Weith* fest, daß p-Toluidin, besonders bei Zusatz von Bleiglätte, schon bei 140° mit Schwefel unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung reagiert[4]. Der Schwefel verhält sich bei dieser Reaktion ähnlich wie Halogen[5]: wie bei der Chlorierung des Toluols bei niederer Temperatur zuerst der Kern chloriert wird und später erst die Seitenkette, so bildet sich bei der Schwefelung hier zunächst das Thio-p-toluidin, das von *J. Truhlař*[6] genauest beschrieben wurde:



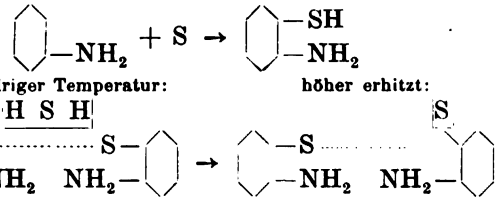
Bei höherer Schwefelung entstehen jedoch Ringgebilde, von denen weiter unten die Rede sein wird. Schließlich vermögen m-Diamine (zum Unterschied von p-Diaminen, die, wie wir später sehen werden, beim Erhitzen mit Schwefel und folgender Oxydation in Farbstoffe der Methylenblaureihe übergehen[7]) schon bei der Temperatur des kochenden Alkohols mit Schwefel unter Bildung von z. B. Tetraaminoditolyldisulfid zu reagieren[8]:



Wir sehen demnach: Primäre Basen reagieren mit elementarem Schwefel je nach dem Grade ihrer Substitution verschieden leicht, derart, daß der

[1] *F. Krafft* und *R. E. Lyons:* Ber. **29**, 436, oben.
[2] *Hinsberg:* Ber. **43**, 1874.
[3] Siehe Fußnote 4 auf S. 16 für ortho.
[4] Ber. **4**, 393 und D. R. P. 34 299.
[5] *J. H. Ziegler:* Ber. **23**, 2473.
[6] Ber. **20**, 664.
[7] *Ch. Lauth:* Ber. **9**, 1035.
[8] *G. Schultz* und *Beyschlag:* Ber. **42**, 743 u. 753; *H. Beyschlag:* Dissert. Borna-Leipzig 1908.

Schwefel oxydierend und zugleich kondensierend einwirkt; es bilden sich unter Zusammentritt zweier Moleküle bei niederer Temperatur Disulfide, bei höherer Temperatur oder längerer Einwirkung Monosulfide. Die Anwesenheit orthoständiger Aminogruppen ermöglicht bei höheren Temperaturen die leichte Bildung von Thiophenylamin aus diesen Sulfiden[1]. Stets entweichen reichliche Mengen Schwefelwasserstoff. Zur Erklärung des Mechanismus dieser Reaktion (der Bildung dieser Sulfide und Disulfide) muß man annehmen, daß sich zunächst o-Thiophenole bilden, die dann weiter unter Schwefelwasserstoffaustritt reagieren:

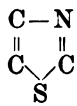


Besonders deutlich erkennbar äußert sich dieser primär in Orthostellung zum Amin erfolgende Eintritt des Schwefels, wenn man nicht primäre, sondern sekundäre oder tertiäre Amine schwefelt.

b) Sekundäre Basen α) vom Typ des Form- bzw. Acetanilids.

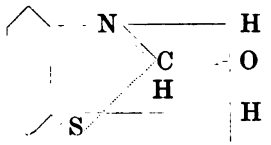
Schwefelt man sekundäre Amine vom Typ des Form- bezw. Acetanilids, so gelangt man zu Thiazolderivaten.

A. W. Hofmann, der Entdecker dieser Körperklasse, deren Muttersubstanz, das Thiazol, ein eigenartiges, äußerst beständiges Kohlenstoff-Schwefel-Stickstoff-Ringgebilde darstellt,

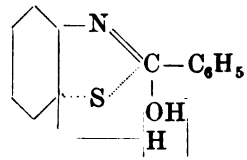


erhielt dessen Abkömmlinge durch Einwirkung von Schwefel auf Formanilid, Acetanilid, Phenyl- und Naphthylbenzamid[2] (III) usw.; so entsteht z. B. das Methenylaminophenylmercaptan[3] neben anderen Produkten[4] durch Schwefelung des Formanilids (I); Phenylbenzothiazol[5] ebenso aus Phenylbenzamid (II) nach folgendem Schema:

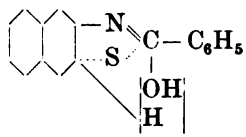
(I)



(II)

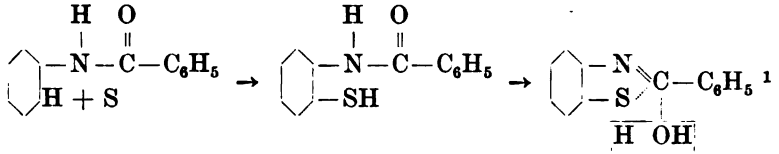


(III)

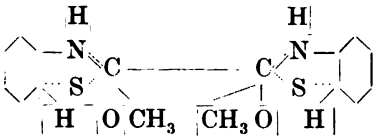


[1] *K. A. Hofmann:* Ber. **27**, 3320.
[2] Ber. **20**, 1798. Dazu *Cosiner:* Ber. **14**, 59.
[3] Ber. **13**, 18 und 1224.
[4] Chem. Soc. Journ. **1**, 72 u. Monatsber. d. Berl. Akad. **1866**, 685.
[5] Ber. **12**. 2359.

Offenbar ist die Bildung dieser Anhydrobasen am leichtesten dann erklärbar, wenn man intermediäre Bildung von Mercaptanen annimmt:



Zuweilen ist allerdings nachweisbar, daß eine derartige primäre Kernsubstitution zunächst nicht erfolgt, und zwar dann, wenn Methylenwasserstoffe in Nachbarschaft zu basischen Gruppen stehen. *O. Wallach*[2] erhielt z. B. — im Gegensatz zu *Jacobson*[3] — aus Benzylanilin bei 220° mit Schwefel Thiobenzanilid, $C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$; das Endresultat ist jedoch dasselbe: beim Erhitzen auf 250—260° bildet sich auch hier über das bei 230° entstehende Thiobenzophenon das Thiazolderivat Benzenyl-aminophenylmercaptan[4]. Ebenso erhielt auch *Ziegler* aus Benzyl-p-toluidin die Tolylverbindung der *Hofmann*schen Anhydrobase[5], die bei höherer Schwefelung in Dehydrothiotoluidin übergeht. Etwas anders — aber doch, was für uns wesentlich in Betracht kommt, unter Bildung von Thiazolderivaten — reagieren Acetanilid, Propionylanilid usw.[6] Hier vereinigen sich zwei Moleküle der primär gebildeten Acetyl- usw. -aminothiophenole nach folgendem Schema zu Oxalsäurederivaten:



Die übrigbleibenden C-, O- und H-Atome dürften nach *Hofmanns* Ansicht vielleicht als Methylmercaptan oder Methylsulfid, allenfalls auch als acetyliertes Thioanilin abgespalten werden, wobei letzteres mit Schwefel in weitere Oxalylverbindungen, Essigsäure und Schwefelwasserstoff zerfällt. — Die Muttersubstanz dieser Körper, der Dehydrothiotoluidine, Primuline und zahlreicher Schwefelfarbstoffe, nämlich das Thiazol selbst (nach *Hantzsch* benannt) besitzt zum Pyridin ähnliche Beziehungen, wie das Thiophen zum Benzol[7]; es wurde zum erstenmal von *Hantzsch* und *Traumann*[8] aus Thioharnstoff und Dichloräther dargestellt; es zeigt das Verhalten des Pyridins und ist eine Flüssigkeit, die auch den charakteristischen anhaftenden Pyridingeruch besitzt.

---

[1] D. R. P. 51 172, 55 222 u. 55 878, techn. Darstellung dieser Benzenylverbindungen.

[2] Annalen **259**, 300; siehe auch D. R. P. 57 963; *O. Baither:* Ber. **20**, 1731.

[3] Ber. **19**, 1067.

[4] *Leo:* Ber. **10**, 2135.

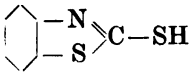
[5] Ber. **23**, 2473.

[6] Ber. **13**, 1223.

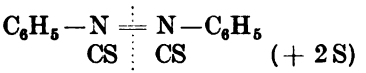
[7] Ber. **20**, 3119 und **21**, 942.

[8] Ber. **21**, 2582; siehe auch *Popp:* Annalen **250**, 273 und *Willstädter* Ber. **42**. 1918.

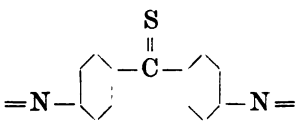
Die Thiazolbildung ist eine so allgemeine Reaktion[1], daß Derivate dieses Körpers auch dann entstehen, wenn man ihre Bildung nicht erwarten sollte. Azobenzol und Schwefelkohlenstoff geben z. B. nach *P. Jacobson* und *A. Frankenbacher*[2] ein am Kohlenstoff des Fünfringes durch Sulfhydryl substituiertes Thiazol,



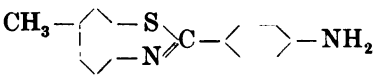
indem primär Senföl entsteht,



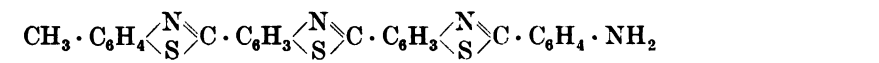
das sich mit Schwefel zur Anhydroverbindung kondensiert. Anilin, Glycerin und Schwefel reagieren unter Bildung von Dibenzothiazol[3]; Diphenylmethankörper, die, mit Schwefel erhitzt, zunächst in Thiobenzophenone[4] übergehen, die den Schwefel nur locker gebunden enthaltenden,



lagern sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur (250—260°) in Phenylthiazole[5] (*A. W. Hofmanns* Benzenylaminothiophenole) um, und schließlich wird das aus p-Toluidin und Schwefel bei 140° gebildete Thio-p-toluidin (S. 79) bei intensiverer Schwefelung in Thiazolkörper umgewandelt vom Typ des Dehydrothiotoluidins[6],



Dieses gibt bei höherer Schwefelung die Primulinbase[7] (siehe Konstitution, S. 80)



Aus den höheren Homologen, Xylidin, ψ-Cumidin usw., entstehen ganz analoge Produkte[8].

---

[1] Nach *Weidel* (Sitzung d. Wiener Akad. d. Wissensch. vom 11. Juli 1895) bilden sich z. B. auch aus Harnsäure mit Schwefelammonium Thiazolderivate.

[2] Ber. **24**, 1400.

[3] *Lang:* Ber. **25**, 1902.

[4] Ber. **20**, 1731 und D. R. P. 57 963, Höchst.

[5] Siehe ferner *Jacobson:* Ber. **19**, 1070 und *Leo:* Ber. **10**, 2135.

[6] Z. B. D. R. P. 34 299, 35 790, 47 102; Dehydrothioanilin 75 674.

[7] D. R. P. 61 204.

[8] *R. Anschütz* und *G. Schultz:* Ber. **22**, 580; *Gattermann:* Ber. **22**, 426; D. R. P. 51 738.

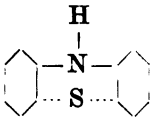
Sekundäre und tertiäre Basen [β) vom Typ des Mono- bzw. Dimethylanilins].

Mono- und Dimethylaniline (z. B. Nitrosodimethylanilin) reagieren mit Schwefel kaum unter Bildung größerer Mengen einheitlicher Produkte; doch wurden aus den großenteils zersetzten harzigen Reaktionsprodukten ebenfalls Benzothiazole (aus einer intermediär gebildeten Base $C_8H_7NS_2$) neben CS_2 und SH_2 isoliert[1].

Wir sehen demnach: Schwefel wirkt auf sekundäre Amine vom Typus des Acetanilids ebenfalls oxydierend, doch zugleich ringschließend, unter Bildung von Thiazolderivaten ein. Die Neigung zur Thiazolbildung ist überhaupt eine derart große, daß auch in den beim Erhitzen von tertiären Basen mit Schwefel erhaltenen Zersetzungsprodukten Thiazole nachweisbar sind, und daß vor allem auch primäre Basen dann Thiazole geben, wenn sie im Kern kohlenstoffhaltige Substituenten besitzen, die ihren Kohlenstoff zur Bildung des Thiazolringes stellen können.

Sekundäre Amine γ) vom Typ des Diphenylamins.

Diphenylamin und Schwefel reagieren bei Siedetemperatur unter Bildung von Thiodiphenylamin[2] (über die neue *Ackermann*sche Thiodiphenylamindarstellung vgl.[3])



Diese Reaktion besitzt allgemeine Gültigkeit für Diphenylaminderivate, deren Orthostellungen zum Stickstoff frei sind, und *Bernthsen* selbst, der Entdecker des Thiodiphenylamins, wandte sie schon auf p-Amino-, Diamino- und p-Oxydiphenylamin an[4]; *Vidal* wies später besonders für Körper, die imstande sind, Diphenylaminderivate zu bilden, z. B. für p-Aminophenol, mit großer Wahrscheinlichkeit nach, daß aus primär gebildeten Diphenylaminen unter dem Einfluß des Schwefels Thiodiphenylamine entstehen. Ebenso gibt β-Dinaphthylamin Thio-β-dinaphthylamin[5], während Alkyl- und Alphyl-diphenyl- und dinaphthylamine weniger glatt reagieren[6], jedenfalls wegen der Möglichkeit des gleichzeitigen Schwefelangriffes auf die Seitenkette. Phenyl-α- und β-Naphthylamin geben immerhin bei einer Temperatur von über 200°

[1] *Möhlau* und *Kron:* Ber. **21**, 59; *Klopfer:* Ber. **31**, 3164; siehe dagegen *Ewer* und *Pick:* D. R. P. 28 529.

[2] *Bernthsen:* Annalen **230**, 75; D. R. P. 25 150; Ber. **16**, 2897 (Konstitutionsbegründung); Ber. **19**, 3255 (Synthese aus Brenzcatechin und o-Aminophenylmercaptan); *Möhlau:* Ber. **19**, 2013.

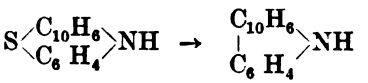
[3] D. R. P. 222 879 und Zusätze: 224 348 und 237 771.

[4] *Bernthsen:* Annalen **230**, 184. — p-Oxydiphenylamin gibt mit S verschmolzen einen schwachen, rötlichbraun färbenden Schwefelfarbstoff.

[5] *C. Ris*: Ber. **19**, 2241.

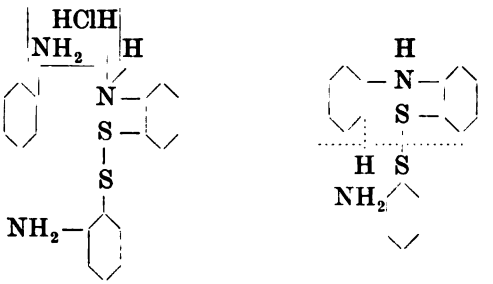
[6] *O. Kym:* Ber. **23**, 2458.

in geringen Ausbeuten Thioderivate, die entschwefelt in die entsprechenden Carbazole übergehen (das β-Derivat nur schwierig[1]).



(Carbazol selbst entwickelt wohl, bei 230—270° mit Schwefel verschmolzen, Schwefelwasserstoff; ein Thioderivat wurde jedoch nicht erhalten[2].)

In den Mechanismus der Thiodiphenylaminbildung gestattet die Synthese Einblick, die *K. A. Hofmann*[3] aus Anilin, salzsaurem Anilin und Schwefel ausführte. Wie wir sahen, stellte er auf diese Weise die Isomeren des *Merz-Weith*schen Thio- bzw. Dithioanilins dar. Unter geeigneten Bedingungen gelang es ihm jedoch, Monophenyldiaminodiphenyldisulfid



zu isolieren und seiner Konstitution nach zu bestimmen. Es entsteht, wie die Formel zeigt, aus dem zunächst gebildeten o-Diaminodisulfid durch Kondensation mit einem weiteren Molekül salzsauren Anilins unter NH_4Cl-Austritt. Der Körper spaltet sich bei höherer Temperatur in Thiodiphenylamin, Anilin und Schwefelwasserstoff. Dieses Streben nach dem stabilen Endzustande, nach der Lagerung des Schwefels in ein Ringgebilde, äußert sich jedoch noch in anderem Sinne. *K. A. Hofmann* wies nach[4], daß nicht nur aus den Komponenten, sondern auch aus dem von ihm aufgefundenen Thioanilin (Schmelzp. 85°) und aus jenem von *Merz* und *Weith* (Schmelzp. 105°), ferner aus dem o-, sowie aus dem p-Diaminodiphenyldisulfid, Thiodiphenylamin entsteht, wenn man die Körper mit Anilin kocht. Es ist demnach eine Beweglichkeit der Schwefelatome in den Aminophenyl-mono- und disulfiden anzunehmen, die sich nicht nur in der Neigung der schwefelhaltigen Seitenketten äußert, bei höherer Temperatur Schwefel abzuspalten und in niedrigere Sulfide überzugehen (S. 17)[5], sondern auch in dem Bestreben der Schwefelatome, als wesentlicher Bestandteil eines stabilen Ringgebildes (Thiazol, Thiodiphenylamin) aufzutreten, sei es auch auf Kosten einer Wanderung innerhalb des Moleküls. Für die Konstitution der Schwefelfarbstoffe sind diese Verhältnisse von größter Bedeutung.

[1] Vgl. *Goske:* Ber. **20**, 232 und *Ris:* Ber. **19**, 2242.

[2] *O. Kym:* Ber. **23**, 2467.

[3] Ber. **27**, 3320.

[4] Ber. **27**, 3324.

[5] Ber. **43**, 1874; Zerfall von Disulfid in Mono- und Trisulfid; vgl. dazu *Bror Holmberg:* Ber. **43**, 326.

c) *Kohlenwasserstoffe und elementarer Schwefel.*

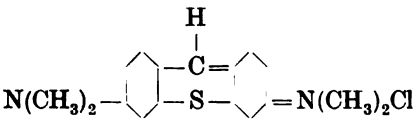
Sehen wir nun, wie elementarer Schwefel auf eine Anzahl anderer Körper einwirkt.

Merz und *Weith* versuchten auch die Wechselwirkung von Benzol und Schwefel festzustellen und erhielten[1] sogar bei Anwendung von Schwefelantimon als Überträger keinen schwefelhaltigen Körper, sondern Diphenyl. Auch *Fr. Schulze* hatte Benzol in geschlossenen Röhren zu schwefeln versucht[2], das Resultat bestand jedoch nur in einer geringen, zur Untersuchung nicht ausreichenden Menge krystallisierter Substanz[3]. Benzol und Schwefel reagieren nur nach der *Friedel-Crafts*chen Methode (mit Aluminiumchlorid) unter Bildung von Thiophenol neben Phenyl- und Phenylensulfid[4].

Ebenso gibt der Kohlenwasserstoff Diphenylmethan, mit Schwefel auf 250° erhitzt, keine schwefelhaltigen Substanzen, sondern es tritt einfach Oxydation zu Tetraphenyläthylen ein[5].

Wir erkennen im Zusammenhang mit vorstehendem die bedeutsame Tatsache, daß unsubstituierte Kerne nicht mit Schwefel reagieren; ebenso tritt dieser nur schwierig in elementarem Zustande ein, wenn ein festes Ringsystem schon vorgebildet ist. Acridin, das aus dem leicht schwefelbaren Diphenylamin durch Kochen mit Chloroform und Lauge entsteht[6], gibt so Thioacridon, während Acridon nur bei Gegenwart von rotem Phosphor unter Bildung von Thioacridon schwefelbar ist[7].

Es ergeben sich demnach in Hinsicht auf die bis jetzt geschilderten Reaktionen folgende Beziehungen: Benzol, Toluol und Diphenylmethan sind nicht direkt schwefelbar; Anilin geht, ebenso wie das Diphenylamin, über die bezüglichen Mercaptane bzw. Disulfide und Sulfide in Thiodiphenylamin über, p-Toluidin über dieselben Zwischenkörper in Dehydrothiotoluidin, also in ein Thiazolderivat. p-p'-Diaminodiphenylmethane nehmen eine Zwischenstellung ein: als Abkömmlinge des p-Toluidins bzw. Benzylanilins, geben sie mit elementarem Schwefel über Thiobenzophenone Thiazolkörper vom Typ des *A. W. Hofmann*schen Benzenylaminothiophenols, mit Schwefelsesquioxyd jedoch entstehen, ganz analog der Bildung des Thiodiphenylamins, schwefelhaltige Sechsringe, die Thiopyrone[8], z. B.:



[1] Ber. **4**, 394.

[2] Ber. **4**, 33; siehe auch Ber. **29**, 437.

[3] Vielleicht Diphenylendisulfid.

[4] Ann. de Chem. [6] **17**, 437.

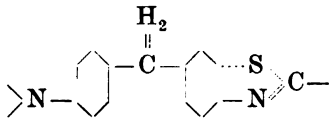
[5] Ber. **21**, 779 und **23**, 2473.

[6] Annalen **224**, 3.

[7] *A. Edinger* und *W. Arnold:* Journ. f. prakt. Chemie **64**, 182 und 471, **68**, 72; vgl. D. R. P. 168 516; über die Schwefelung von Anthracenderivaten vgl. S. 143 u. 236 und die D. R. P. 175 629, 186 990, 204 958, 205 217, 205 218, 209 231, 209 232, 209 233, 209 351.

[8] D. R. P. 65 739; vgl. auch die Auraminpatente 53 614 und Zusatz; 58 198, 58 277, 17 320 usw.

Schließlich reagiert Diaminodiphenylmethan selbst mit elementarem Schwefel unter Bildung eines direkt ziehenden Baumwollfarbstoffes[1], vermutlich in dem Sinne, daß die freien Aminogruppen mit dem Schwefel unter Bildung dehydrothiotoluidinartiger Körper in Reaktion treten.



2. Einwirkung von Schwefel auf organische Substanzen bei Gegenwart von *Alkali*.

Ätzalkalien lösen den Schwefel unter Bildung von Schwefelalkalien, das sind Salze der Schwefelwasserstoffsäure. Diese wirken, wie der Schwefelwasserstoff selbst, als starke Reduktionsmittel, und die Behandlung eines organischen Körpers mit Schwefel bei Gegenwart von Alkalien oder mit schon gebildeten Schwefelalkalien kann demnach neben der Schwefelung gleichzeitig Reduktionswirkungen hervorrufen. *A. Girard*[2] verwandte schon Schwefelammonium, *R. Schmitt*[3] Schwefelwasserstoff zur Reduktion von Nitrogruppen, *Troost*[4] reduzierte mit Hilfe von Schwefelnatrium Dinitronaphthalin zu Farbstoffen (siehe Organische Ausgangsmaterialien, S. 135). Ebenso wurden Nitroderivate des Anthrachinons durch Schwefelnatrium in Aminoverbindungen übergeführt[5]. Daß es sich in allen diesen Fällen nur um Reduktionswirkung handelt, geht daraus hervor, daß man dieselben Produkte auch mit Hilfe anderer Reduktionsmittel erhalten kann[6]. Anders ist es jedoch, wenn man die schwefelreicheren Alkalipolysulfide vom Typ Na_2S_x ($x = 2, 3, 4, 5$) anwendet, oder wenn man z. B. von den Alkalisalzen der Phenole ausgeht und diese mit Schwefel behandelt, oder wenn man schließlich alkalilösliche Körper (also vor allem Phenole, Naphthole und aromatische Sulfosäuren) in wässeriger alkalischer Lösung mit Schwefel kocht. In diesen Fällen tritt (und zwar häufig bedeutend leichter als ohne Gegenwart von Alkalien) Schwefel in das Molekül ein, während die alkalische Lösung entweder als bloßes Lösungsmittel oder zugleich reduzierend wirken kann.

Wir werden demnach in vielen Fällen zu ähnlichen Schwefelungsprodukten gelangen, wie bei Ausführung der Schmelze mit elementarem Schwefel allein. *Haitinger*[7] erhielt so, als er, in der Absicht, die *Kolbe*sche Salicylsäure-

---

[1] D. R. P. 80 223, vgl. 57 963.

[2] Compt. rend. **36**, 421; siehe auch *Willgerodt:* Ber. **20**, 2467.

[3] Annalen **120**, 129; vgl. D. R. P. 18 579 und F. P. 249 553; ferner *K. Brand*, Journ. f. prakt. Chemie **74**, 449.

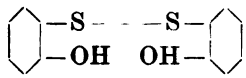
[4] Polytechn. Centralbl. **1861**, 1596 und Chem. Centralbl. **6**, 989; ferner *K. Brand:* Rép. chim. appl. **1861**, 405; D. R. P. 84 989.

[5] *Böttger* und *Petersen:* Annalen **166**, 150.

[6] *Römer:* Ber. **16**, 263.

[7] Monatshefte f. Chemie **4**, 165.

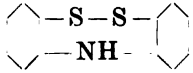
synthese zur Einführung anderer Gruppen als der CO_2-Gruppe zu verwenden, Schwefel auf Phenolnatrium einwirken ließ, Dioxyphenyldisulfid,



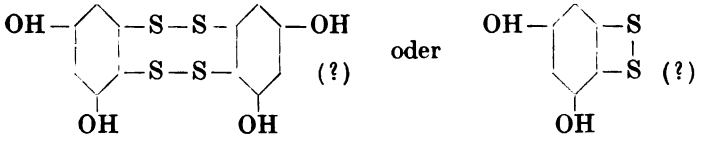
das Analogon des *Merz-Weith-K. A. Hofmann*schen Dithioanilins. Dieser Körper entsteht aber auch beim Kochen von Phenol in alkalischer Lösung mit Schwefel als beständigstes Glied einer Reihe höherer Sulfide[1] (siehe Konstitution, S. 96). Ganz analog reagieren die beiden Naphthole (besonders leicht β-Naphthol bei Zusatz von Bleiglätte, unter Bildung von Disulfiden). Man erhält die Körper auch durch bloßes Erhitzen mit Schwefel[2], die Bildung erfolgt jedoch bei Gegenwart von Alkali bedeutend leichter[3].

α[4]- und β[5]-Naphtholsulfosäuren geben beim Erhitzen ihrer alkalischen Lösungen mit Schwefel unter Druck (oder bei bloßem Kochen in entsprechend längerer Zeit) vermutlich ähnlich konstituierte Thionaphtholsulfosäuren.

Aus m-Oxydiphenylamin erhielt *M. Lange*[6] beim Kochen der alkalischen Lösung mit Schwefel oder durch Behandlung mit Polysulfiden einen von ihm als Thiooxydiphenylamin bezeichneten Körper, dem er ohne weitere Begründung die Formel gab:



ebenso aus Resorcin[7] gelbe Flocken eines Reaktionsproduktes



Von größerer Bedeutung ist die Darstellung schwefelhaltiger organischer Substanzen durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelalkali oder Schwefelnatrium [KSH oder $S(NH_4)_2$] auf halogenhaltige Körper, da Austausch des Halogens gegen die Sulfhydrylgruppe erfolgt und die Stellung der letzteren damit bestimmt erscheint. So erhielt *Blanksma*[8] aus Chlornitrobenzol o-Nitrothiophenol, ebenso aus p-Dichlornitrobenzol p-Chlornitrothiophenol, Körper,

[1] Chem.-Ztg. **1907**, 937; über ein Trisulfid siehe *Purgotti:* Gazz. chim. ital. **22**, 615; über elektrolytische Darstellung von Disulfiden siehe E. P. 9003/08.

[2] D. R. P. 35 788, *Dahl*; ferner Ber. **22**, 821.

[3] *M. Lange:* Ber. **21**, 260; *Calm:* Ber. **16**, 2786; siehe D. R. P.-Anmeldung F 12 163, versagt 1902.

[4] D. R. P. 50 077.

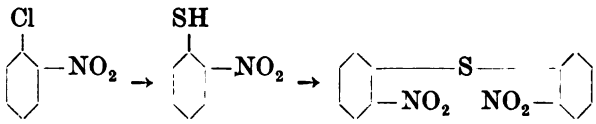
[5] D. R. P. 50 613.

[6] *M. Lange:* D. R. P. 82 827.

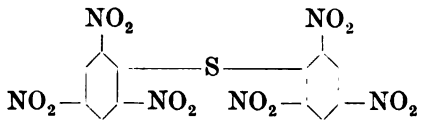
[7] *M. Lange:* Ber. **21**, 260; *Ewer* und *Pick:* D. R. P. 41 514.

[8] Chem.-Ztg., **1902**, Rep. 39; vorher *Lobry de Brun* und *Blanksma:* Chem.-Ztg., **1901**, Rep. 176.

die durch weitere Kondensation mit unverändertem Halogennitrobenzol Sulfide geben:



oder



usw. (Siehe S. 117, 122 und 152.)

Die Sulfide gehen durch Oxydation, oft schon durch Einwirkung der Luft, in Disulfide über, wie *Willgerodt*, der Entdecker des p-Nitrothiophenols, schon 16 Jahre früher in einer Arbeit[1], die *Blanksmas* Untersuchungen als Grundlage diente, festzustellen vermochte. — Ebenso reagieren Chinolinbenzylchloride mit Schwefelalkalien unter Austausch von Halogen gegen SH[2], sowie Phthalylchlorid mit Natriumsulfhydrat unter Bildung von Thiophthalsäure[3]; diese letztere ist nach *Schreder*[4] auch aus Phthalsäureanhydrid und Natriumsulfhydrat erhältlich. — Das Hydroxyl ist z. B. auch im Fluorescein durch die Sulfhydrylgruppe ersetzbar[5], ferner entsteht aus Benzoesäureanhydrid Thiobenzoesäure, $C_6H_5 \cdot COSH$[6] usw.

Diese Beispiele ließen sich noch vermehren; sie genügen zur Feststellung der Tatsache, daß Schwefel in alkalischer Lösung (als solche kann man KSH oder Na_2S auffassen) ebenfalls zu Mercaptanen, Sulfiden und Disulfiden führen kann, die, wie wir gesehen haben, die Übergangskörper zu schwefelhaltigen Ringen bilden.

3. Einwirkung von Chlorschwefel auf organische Körper.

Chlorschwefel wirkt ebensowohl schwefelnd als auch chlorierend; als Nebenprodukte erscheinen vorwiegend Salzsäure und Schwefeldioxyd, selten Schwefelwasserstoff[7].

Roussin verwandte ihn zuerst als schwefelndes Mittel, indem er Öle mit Chlorschwefel behandelte[8]. *A. Klaus* und *Krall*[9] studierten seine Einwirkung auf Anilin, erhielten jedoch keine Resultate, da sie, um die heftige Reaktion

---

[1] Ber. **18**, 331; ferner *Kehrmann* und *E. Bauer:* Ber. **29**, 2362; ferner *Beilstein* und *Kurbatow:* Annalen **197**, 79. Über eine neue Bildungsweise von Thiophenolen siehe D. R. P. 228 868, Höchst; ferner Organische Ausgangsmaterialien S. 122 und Konstitution S. 78.

[2] *A. Edinger:* Journ. f. prakt. Chemie **51**, 91.

[3] *Graebe* und *Zschokke:* Ber. **17**, 1175.

[4] Ber. **7**, 705.

[5] *Gattermann* und *Gantzert:* Chem.-Ztg. **1890**, 1750; ferner D. R. P. 52 139.

[6] *Fleischer:* Annalen **140**, 236; *Engelhardt, Latschinoff:* Zeitschr. f. Chemie **1868**. 456.

[7] Ber. **4**, 298 und 509; Annalen **159**, 367.

[8] Compt. rend. **47**, 877.

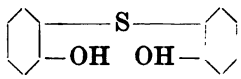
[9] Ber. **3**, 527.

zu mildern, Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel verwandten[1]. Als wesentliches Endprodukt bekamen sie Diphenylsulfoharnstoff, der jedoch auch aus Anilin und Schwefelkohlenstoff allein erhaltbar ist. *J. A. Roorda Smith*[2] wählte als Verdünnungsmittel Äther, und erhielt aus Anilin und Chlorschwefel ein Isomeres des *Merz-Weith*schen Thioanilins[3]. — *E. B. Schmidt*[4] erhielt schließlich aus Anilin und Chlorschwefel in zwanzigfacher Benzolverdünnung wenig Monothioanilin neben harzigen Produkten (wahrscheinlich Dithioanilin); aus Acetanilid resultierte ein Trithioacetanilid, dem er die Formel gab:

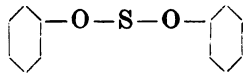
$$\begin{matrix} H \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!N \cdot C_6H_4-S-S-S-C_6H_4 \cdot N\!<\!\!\begin{matrix} H \\ C_2H_3O \end{matrix}$$

Daneben isolierte er Dithiobasen, aber keine einfach geschwefelte Verbindung[5]; aus Benzol konnte er auch mit Chlorschwefel nur dann schwefelhaltige Verbindungen erhalten, wenn die beiden Körper unter Hinzuziehung von Zink in Reaktion gebracht wurden.

Ebenso stellte *G. Tassinari*[6] aus Phenol und zweifach Chlorschwefel in Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte Dioxyphenylsulfid dar,

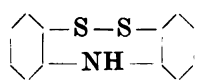


(primär dürfte sich zunächst der Phenoläther



bilden, der sich dann in die stabilere Form umlagert); *Krafft* hatte dieses Dioxydiphenylsulfid durch Zersetzung des schwefelsauren Diazothiobenzols erhalten[7]. p-Bromphenol gibt mit Schwefeldichlorid ein Dibromthiophenol (benannt im Sinne des *Merz-Weith*schen Thioanilins), das nach Eliminierung der beiden Bromatome ein Isomeres des obigen Dioxydiphenylsulfids ergibt. Homologe des Phenols reagieren in ähnlichem Sinne[8].

Diphenylamin und einfach Chlorschwefel geben Dithiodiphenylamin



während zweifach Chlorschwefel zum gewöhnlichen Thiodiphenylamin führt[9]. — Zu ähnlichen Produkten wie mit Schwefel führte auch die Behandlung

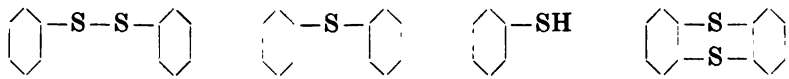
[1] Ber. **4**, 99.
[2] Ber. **8**, 1445.
[3] Ber. **4**, 384.
[4] Ber. **9**, 1050 und **11**, 1168.
[5] Siehe auch *L. Edeleano:* Bull. soc. chim. [3] **5**, 173.
[6] Ber. **20**, Ref. 210 und 324.
[7] Ber. **7**, 1164.
[8] *Tassinari:* Gazz. chim. ital. **17**, 91.
[9] *E. Holzmann:* Ber. **21**, 2063; vgl. auch Ber. **20**, 1636 und **19**, 1570, Einwirkung von Chlorschwefel auf tertiäre Basen unter Bildung von Disulfiden bzw. Monosulfiden.

des β-Dinaphthylamins mit Chlorschwefel[1], und zwar resultierten mit einfach Chlorschwefel zwei isomere Dithio-β-dinaphthylamine neben etwas Monothio-β-dinaphthylamin, während letzteres als fast ausschließliches Hauptprodukt bei der Einwirkung von zweifach Chlorschwefel auf β-Dinaphthylamin entsteht[2]. Methyl-β-dinaphthylamin gibt mit beiden Chlorschwefelprodukten das Monothioderivat[3].

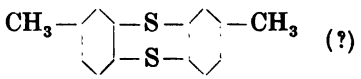
Primäre Basen, Phenole, Diphenylamin und Dinaphthylamin geben demnach mit Chlorschwefel dieselben Produkte, wie mit elementarem Schwefel oder mit Schwefel und Alkali.

Anders wirkt jedoch Chlorschwefel auf Kohlenwasserstoffe und auf tertiäre Basen. (Während erstere, wie wir S. 23 gesehen haben, mit elementarem Schwefel keine schwefelhaltigen Körper geben, liefern letztere [S. 21] vor allem Zersetzungsprodukte neben geringen Mengen von Thiazolverbindungen.)

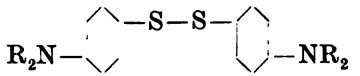
Benzol und Chlorschwefel[4] reagieren bei Gegenwart von Zink unter Bildung von sehr wenig Phenyldisulfid neben Phenylsulfhydrat und Phenylmonosulfid; außerdem findet sich auch das von *J. Stenhouse*[5] zuerst erwähnte Diphenylendisulfid. Es bilden sich demnach ausschließlich die schwefelhaltigen Körper:



Toluol gibt mit Schwefeldichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach *Kaschau* Ditoluylendisulfid[6]



Dimethylanilin und Diäthylanilin geben nach *Hannimann*[7] mit Chlorschwefel Dithiodialkylaniline,



die, leicht zum Thiophenol reduzierbar, die Dithiobase ebenso leicht zurückbilden[8]. Mit zweifach Chlorschwefel entstehen ausschließlich Monothiodialkylaniline.

Nitrosodimethylanilin soll mit Chlorschwefel aromatische Schwefelverbindungen geben; nähere Angaben, ob die entstandenen blauen Farbstoffe nicht auch chlorhaltig sind, fehlen[9].

---

[1] *O. Kym:* Ber. **21**, 2807.

[2] Identisch mit dem Körper von *C. Ris:* Ber. **19**, 2240.

[3] *O. Kym:* Ber. **23**, 2458.

[4] Ber. **4**, 298 und 509; Annalen **159**, 367.

[5] Annalen **149**, 247; *Gräbe:* Ber. **7**, 51; siehe auch D. R. P. 91 816, und Einleitung (S. 17); Ber. **29**, 436; Annalen **147**, 178.

[6] Ber. **29**, 438.

[7] Ber. **10**, 403; **12**, 681.

[8] *Merz* und *Weith:* Ber. **19**, 1570.

[9] Dr. *Espenschied:* D. R. P. 23 432.

Chinolin[1] und Piperidin[2] liefern mit Chlorschwefel neben Halogenprodukten vorwiegend Disulfide; auf Acridin wirkt Chlorschwefel nur in geschlossenen Gefäßen schwefelnd und zugleich chlorierend unter Bildung eines 2 Atome Schwefel und 6 Atome Chlor enthaltenden Acridins[3].

4. Einwirkung von Phosphorschwefelverbindungen auf organische Substanzen.

Phosphorpentasulfid wirkt auf sauerstoffhaltige Verbindungen entweder nur reduzierend[4] oder es tauscht Sauerstoff gegen Schwefel aus[5]; mit sauerstofffreien Verbindungen vermag es zur Bildung von Mercaptanen oder Disulfiden zu führen. Auf diese Weise erhielt z. B. *B. J. Roos*[6] das α-Thiochinolin (aus Carbostyril und Phosphorpentasulfid), einen Baumwolle direkt gelb färbenden Farbstoff (der jedoch nach *G. Schultz* von geringer technischer Bedeutung ist).

Das Diphenylendisulfid (das uns schon früher begegnete, S. 17 u. 28), das von *Kékulé* und *Szuch*[7] schon erhalten worden war, ohne daß sie den Körper näher untersuchten, wurde von *C. Gräbe*[8] aus Phenol und fünffach Schwefelphosphor erhalten und identisch befunden mit dem von *Stenhouse* durch Destillation von benzolsulfosaurem Natrium dargestellten Diphenylendisulfid und mit jenem, wie es nach der *Friedel-Crafts*schen Reaktion erhalten wird. Eine weitere Bildungsweise dieses Körpers aus Phenylendiazosulfid wurde von *Jacobson*[9] angegeben.

A. W. Hofmann stellte mit Hilfe des Phosphorpentasulfids das Thiacetanilid dar[10], *Stieglitz*[11] aus Benzo-o-toluid das Thiobenzotoluid, *Krafft* und *Schönherr*[12] die beiden Thionaphthole aus den entsprechenden α- und β-Naphthalinsulfosäuren, *Gattermann*[13] aus Benzophenon das Thiobenzophenon. — Im Py-4-oxychinaldin und anderen Chinolinderivaten wird der Sauerstoff der Oxygruppe mit Hilfe von Phosphorpentasulfid unter Bildung von Thiochinaldin glatt gegen Schwefel ersetzt[14] usw.

---

[1] *A. Edinger:* Ber. **29**, 2456; **30**, 2418; Journ. f. prakt. Chemie **54**, 340; **56**, 273.

[2] *A. Michaelis* und *K. Luxembourg:* Ber. **28**, 165.

[3] *A. Edinger* und *Arnold:* Journ. f. prakt. Chemie **64**, 187; vgl. D. R. P. 120 586.

[4] *Andreocci:* Ber. **24**, Ref. 648.

[5] *F. Tiemann:* Thiocumarindarstellung, Ber. **19**, 1661; Journ. f. prakt. Chemie **64**, 487.

[6] Ber. **21**, 619.

[7] Zeitschr. f. Chemie **1867**, 194.

[8] Annalen **179**, 178; vgl. *F. Krafft* und *R. E. Lyons:* Ber. **29**, 437; ferner *K. Fries* und *W. Volk:* Ber. **42**, 1172: Thianthrene.

[9] *Jacobson* und *Ney:* Ber. **22**, 910.

[10] Ber. **11**, 339.

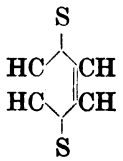
[11] Ber. **22**, 3159.

[12] Ber. **22**, 822.

[13] Ber. **28**, 2877.

[14] *Roos:* Ber. **21**, 639.

Ebenso vermag Phosphortrisulfid als Schwefelungsmittel zu fungieren; es führt Bernsteinsäure in Thiophen über, sowie Thiodiglykolsäure in das fast alle Reaktionen des Thiophens gebende Biophen[1]:

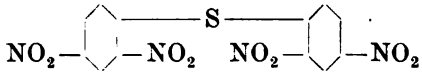


Schließlich wären noch

5. Andere Schwefelungsmittel

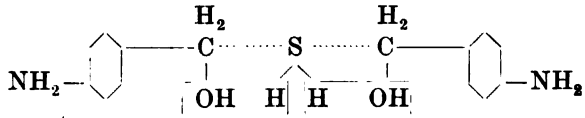
anzuführen, deren Bedeutung für die Schwefelfarbstoffchemie in manchen Fällen in den Vordergrund tritt.

Vom Sulfurylchlorid abgesehen, das unter gewissen Bedingungen schwefeleinführend zu wirken vermag[2], wären vor allem die Salze der Thiosulfosäure zu erwähnen. Das Natriumthiosulfat wird uns später noch so häufig als Schwefeleinführungsmittel begegnen, daß hier nur auf die Bildungsweise des Tetranitrodiphenylsulfids



aus 1 : 2 : 4-Chlordinitrobenzol und Thiosulfat hingewiesen sein möge[3].

Für den Schwefelwasserstoff als schwefelabgebendes Mittel gilt dasselbe[4]. Siehe z. B. die Bildung von Diaminodibenzylsulfid[5] aus p-Aminobenzylalkohol mit Schwefelwasserstoff:



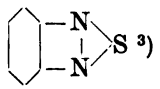
Schwefelsesquioxyd findet in neuerer Zeit häufiger als Schwefelungs- bzw. Reduktionsmittel Anwendung und dürfte seiner eigenartigen Wirkungsweise wegen besonders in der Schwefelfarbstoffchemie noch einige Bedeutung erlangen wenn sich gewisse neuere, nach diesem Verfahren hergestellte Farbstoffe als brauchbar erweisen[6]. Es wird durch Lösen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure erhalten, und vermag nicht nur Nitrogruppen glatt zu reduzieren, sondern auch wie Schwefel selbst zu wirken. Es vereinigt demnach in sich die Eigenschaften des Polysulfides, stellt aber eine saure

---

[1] *Levi:* Chem. News **1890**, 216; Chem.-Ztg. **1890**, Rep. 325.
[2] *Michaelis* und *Godehaux:* Ber. **23**, 554.
[3] D. R. P. 94 077.
[4] *Lauth:* Ber. **9**, 1035; siehe auch Ber. **15**, 1683 und E. P. 17 805/03.
[5] D. R. P. 87 059; ferner Ber. **20**, 2857.
[6] D. R. P. 205 216, ist jedoch 1909 erloschen.

Lösung dar, so daß es für alkaliempfindliche Substanzen Anwendung finden kann. Es führt z. B. Dioxydiphenylmethan in Dioxythiobenzophenon über[1]. Die Einwirkung auf Tetraalkyldiaminodiphenylmethan[2] vollzieht sich in zwei Phasen: zunächst wird (wie in der Polysulfidschmelze) in Orthostellung zur Brücke Schwefel aufgenommen, und dann in einer mit der Methylenblaubildung völlig analogen Reaktion die erhaltene Leukoverbindung zum Farbstoff oxydiert (siehe S. 43). Häufig wirkt Schwefelsesquioxyd auch oxydierend und sulfierend, zuweilen werden Aminogruppen durch Hydroxyl ersetzt (siehe Organische Ausgangsmaterialien, Naphthazarin, S. 137).

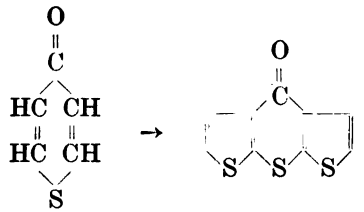
Schweflige Säure und ihre Salze kommen als Schwefelungsmittel wenig in Betracht; wichtig erscheint nur die Bildung von Piazthiolringen beim Behandeln von o-Diaminen mit Schwefeldioxyd



[3])

Auch Thiosulfosäuren entstehen aus Disulfiden durch Behandlung mit Schwefeldioxyd[4].

Schließlich werden mit Schwefelkohlenstoff die verschiedensten Produkte von Thioharnstoffnatur erhalten. Mercaptane und Thioäther entstehen — ein Beweis für die ausgesprochene Tendenz zur Bildung solcher Verbindungen — nach *Mitasch*[5] beim Durchleiten von mit Schwefelkohlenstoff gesättigtem Wasserstoff durch ein mit Nickelpulver gefülltes erhitztes Verbrennungsrohr. Ketone geben mit Schwefelkohlenstoff Körper vom Typ des Thiopyrons, die leicht in die mit konzentrierter Schwefelsäure zur Farbstoffbildung neigenden Thiopyrondithiophenderivate übergehen[6].



Auch den Schwefelungsprodukten, die mittels Schwefelkohlenstoff erhalten werden, werden wir im Kapitel Organische Ausgangsmaterialien noch begegenen.

Kurz zusammengefaßt können wir aus den wenigen zitierten Beispielen ersehen:

Der Schwefel ist ein ringbildendes Element ersten Ranges. Fehlt die Gelegenheit zur Ringbildung, so bevorzugt er stets Stellungen, die eine

[1] D. R. P. 73 267.
[2] D. R. P. 65 739, *Geigy*; ferner Journ. f. prakt. Chemie **65**, 500.
[3] Ber. **22**, 862 und 2895; **23**, 1393; D. R. P. 49 191.
[4] D. R. P. 120 504.
[5] Journ. f. prakt. Chemie **68**, 103.
[6] Ber. **41**, 4028 und 4047; siehe auch D. R. P. 205 216.

Weiterverkettung ermöglichen. Nächst den Ringgebilden (siehe auch Konstitution, S. 104) sind die Mercaptane, Sulfide und Disulfide die beständigsten Zwischen- oder Endprodukte der Schwefelung. Wegen dieser Bevorzugung gewisser Konfigurationen ist die Wahl des Schwefelungsmittels von geringerem Einfluß auf die Natur des Endproduktes — was den reinen Schwefelungsvorgang anbetrifft —, wohl aber geben die Lösungsmittel oder die Verbindungen, in denen der Schwefel angewandt wird, häufig Anlaß zu Nebenreaktionen, z. B. zu Reduktion durch das Schwefelnatrium, Chlorierung durch das Chlor des Chlorschwefels, Sulfierung durch die Schwefelsäure des Sesquioxydes usw. Der Schwefelungsprozeß führt mehr als andere chemische Reaktionen häufig zu einer Summe von Produkten, aus der sich wegen der Beständigkeit gewisser Bildungen einzelne Phasen meist leicht isolieren lassen. Daneben erhält man als Resultate anders verlaufener Schwefelungsprozesse die Rückstände dieser einheitlichen Produkte, also z. B. die harzigen Nebenkörper der *Merz-Weith*schen Thioanilinsynthese, die Polysulfide *Möhlaus* neben dem als beständigster Körper entstehenden Dioxydiphenyldisulfid von *Haitinger* (siehe Konstitution, S. 96), sowie auch die bei der Schwefelfarbstoffbildung selbst neben dem gewünschten Farbstoff ebenfalls entstehenden geschwefelten färbenden Körper. Der Schwefelungsprozeß bildet eine Kette von Übergängen und führt zu einer Summe von Körpern. Durch die Wahl der Schwefelungsmittel und durch die Art ihrer Anwendung unter verschiedenen Bedingungen hat man es in der Hand, ein gewünschtes Zwischenstadium bzw. ein Endprodukt fast ausschließlich oder doch in genügender Ausbeute entstehen zu lassen.

III. Physikalische und chemische Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe.

1. Physikalische Eigenschaften.

Die Schwefelfarbstoffe gehören zur Gruppe der Baumwollfarbstoffe. Sie entstehen durch Erhitzen der verschiedensten organischen, und zwar fast ausschließlich der aromatischen Reihe angehörigen Substanzen, mit schwefelabgebenden Agentien. Je nach der Natur des Ausgangsmateriales findet die Aufnahme von Schwefel in das Molekül verschieden leicht statt, die Schwefelung vollzieht sich dementsprechend bei verschiedenen Temperaturen, in verschieden langen Zeiten mit oder ohne Zusatz alkalischer, saurer oder indifferenter Lösungsmittel.

Die Schwefelfarbstoffe haben folgende Haupteigenschaften:

1. Sie sind in alkalischen Flüssigkeiten löslich.

2. Sie bestehen in schwefelalkalischen Lösungen als Leukoverbindungen, in die sie ebensoleicht übergehen, als die Regeneration dieser Leukoverbindungen zum Farbstoff (durch oxydierende Vorgänge) erfolgt.

3. Baumwolle wird aus den alkalischen Lösungen der Schwefelfarbstoffe direkt, also ohne Anwendung von Beizmitteln, gefärbt.

Die auf dem Wege der normalen Polysulfidschmelze gewonnenen Schwefelfarbstoffe stellen in gemahlenem Zustande dunkelgefärbte Pulver dar, die, wenn die Schmelze durch Eintrocknen gewonnen wurde, häufig nach Mercaptanen riechen und sich in Wasser mit oder ohne Zusatz von Schwefelnatrium leicht lösen. Schwefelfarbstoffe der Indophenolreihe (Gruppe IV) besitzen häufig eine je nach dem Maße ihrer Reinigung mehr oder weniger ausgesprochene Körperfarbe; man kennt sie als schön dunkelkornblumenblaue bis violette Pulver, die beim Reiben Metallglanz annehmen[1]; zum sehr geringen Teil sind sie auch krystallinisch erhalten worden. So erhält man z. B. den Schwefelfarbstoff aus dem Indophenol: p-Aminophenol + Xylenol in kleinen braunen, metallisch glänzenden Kryställchen[2], jenen aus dem Indophenol: α-Naphthol + p-Aminodimethylanilin, aus Benzol krystallisiert, in Form kleiner kupferglänzender Prismen[3], auch manche der sog. synthetischen Schwefelfarbstoffe, die über die Thiosulfosäuren gewonnen werden, wurden krystallisiert erhalten. In dem Maße jedoch, als sich diese einfachsten Thiazinkörper durch Weiterverkettung den echten Schwefelfarbstoffen nähern, hört ihre Krystallisationsfähigkeit auf. Es scheint aber, als wären auch die komplizierter zusammengesetzten Schwefelfarbstoffe krystallisierbar, wenn sie in genügend reiner Form vorliegen. Verschmilzt man z. B. dieselben Ausgangsmaterialien, einmal in normaler Polysulfidschmelze, und das andere Mal in alkoholischer Lösung, so erhält man nur in letzterem Falle als Rückstand rein krystallinische Schwefelfarbstoffe; im alkoholischen Filtrat sind die amorphen, trüb färbenden Körper enthalten. Die durch Verschmelzen mit Schwefel allein resultierenden Thiokörper sind zumeist braune, blasig poröse Massen von muscheligem Bruch, die gemahlen gelbe, braune, dunkelbraune bis schwarze Pulver darstellen. (Siehe aber E. P. 5572/05 S. 383.)

Die ersten Schwefelfarbstoffe hatten außer ihren sonstigen schlechten Eigenschaften auch die, daß sie hygroskopisch waren. Diese Eigenschaft wurde herbeigeführt durch den Gehalt an hygroskopischen Salzen; die Farbstoffe zerflossen dementsprechend schon nach kurzer Lagerung und mußten sofort verwendet werden. Außer der Lästigkeit barg diese Eigenschaft auch noch eine gewisse Gefahr in sich: in solchem Zustande neigten die Schwefelfarbstoffe sehr zur Selbstoxydation, die sich bis zur Selbstentzündung steigern konnte. Die reine Form, in der die Schwefelfarbstoffe heute in den Handel kommen, schließt solche Vorkommnisse aus, obwohl manche — auch reine Schwefelfarbstoffe — zur Selbsterwärmung neigen, wenn sie z. B. als Leukoverbindungen ausgefällt und filtriert werden[4]; als solche sind sie zuweilen zunächst beständig, bis der Oxydationsprozeß an der Luft beginnt und die Erwärmung hervorruft. Man kann in den wenigen in Betracht kommenden Fällen dadurch der mit der Selbsterwärmung verbundenen Nuancenver-

[1] D. R. P. 153 130, 178 088, 161 665 u. a.
[2] D. R. P. 191 863.
[3] D. R. P. 179 839.
[4] D. R. P. 132 424.

schlechterung vorbeugen[1], daß man diese Oxydation selbst herbeiführt, so daß sich die Temperatur kontrollieren läßt; bei richtig geleitetem Verfahren lassen sich auf diesem Wege sogar Nuancenverbesserungen herbeiführen[2].

Von physikalischen Konstanten kann bei den Schwefelfarbstoffen keine Rede sein: Der fast völlige Mangel an Krystallisationsfähigkeit, ihre Natur als Gemenge meist hochmolekularer Körper, die Unmöglichkeit, den mechanisch beigemengten Schwefel völlig zu entfernen[3], gestatten weder die Ausführung von Analysen noch die Bestimmung von Schmelzpunkt, Molekulargewicht u. dgl. Wenn sich zuweilen Analysenzahlen und sonstige exakte Angaben vorfinden, so handelt es sich dabei um einfache Körper der Thiazinreihe, die Zwischenprodukte darstellen[4]. Analysiert sind ferner die Bisulfitverbindung[5] des Immedialreinblaus und seine Halogenderivate[6], die Alkylierungsprodukte[7] einiger (fertiger) Schwefelfarbstoffe und einige wenige andere Zwischenkörper auf dem Wege zu den Schwefelfarbstoffen. Die Resultate sind außerdem häufig auch noch mehrdeutig und insofern unvollständig, als die Bestimmung des Molekulargewichtes fehlt.

Als Unterscheidungsmerkmale der Schwefelfarbstoffe kommen demnach nur gewisse Reaktionen in Betracht. Sehr beliebt ist z. B. die Angabe der Lösungsfarbe der fertigen Produkte in konzentrierter Schwefelsäure. Als Unterscheidungsmerkmal ist diese Angabe völlig wertlos; aus der Tatsache jedoch, ob sich ein Farbstoff überhaupt in konzentrierter Schwefelsäure löst oder nicht, läßt sich in einigen Fällen die Verschiedenheit zweier aus demselben Ausgangsmaterial nach verschiedenen Methoden entstandenen Schwefelfarbstoffen erweisen[8].

Die Löslichkeit oder Nichtlöslichkeit der Schwefelfarbstoffe in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Anilin[9], Naphthalin usw. (niedrig siedende kommen überhaupt nicht in Betracht), wird zuweilen angegeben — leider viel zu selten, da sich auf diesem Wege wohl Unterscheidungsmerkmale finden ließen; statt dessen findet sich fast in jedem Patent die vollständig überflüssige Angabe, daß der betreffende Schwefelfarbstoff in verdünnten Mineralsäuren unlöslich sei: Jeder ein Endprodukt darstellende Schwefelfarbstoff ist in verdünnten Mineralsäuren unlöslich und kann aus seinen alkalischen Lösungen mit Säuren quantitativ gefällt werden. Die beiden Patente[10], die säurelösliche Schwefelfarbstoffe anführen, enthalten nebenbei die Angabe, daß diese Farbstoffe zugleich Wollfarbstoffe sind; sie entstehen durch Einwirkung von molekularen Mengen Ausgangsmaterial und

---

[1] D. R. P. 140 610.
[2] D. R. P. 137 784.
[3] *Wichelhaus:* Ber. **43**, 2925.
[4] D. R. P. 122 850.
[5] D. R. P. 135 952.
[6] *Gnehm* und *F. Kaufler:* Ber. **37**, 3032.
[7] D. R. P. 131 758 und folgende.
[8] D. R. P. 116 354 und 127 835.
[9] D. R. P. 116 354 und 136 016, siehe auch E. P. 5572/06.
[10] D. R. P. 99 039 und 114 802.

Schwefel, sind demnach keine Endprodukte, sondern stellen Zwischenphasen dar, die noch Aminogruppen enthalten. Das Einwirkungsprodukt von NaSH auf Aminooxytolazin[1] besitzt geringe Affinität zur Baumwollfaser und ist salzsäurelöslich, da es noch eine Aminogruppe enthält; bei weiterer Schwefelung wird es zum Farbstoff und zugleich salzsäureunlöslich[2]. — Ähnlich verhält es sich mit der Löslichkeit der Schwefelfarbstoffe in Alkohol: die ausgefällten Farbstoffsäuren sind ohne Ausnahme unlöslich in Alkohol. Dieses Verhalten niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln gegenüber gibt sogar Gelegenheit, den Gang einer Schmelze, was das Verschwinden des Ausgangsmateriales betrifft, zu kontrollieren (siehe S. 220); beim Auskochen einer Probe mit dem Lösungsmittel geht noch vorhandenes Ausgangsmaterial in Lösung, während der bereits gebildete Schwefelfarbstoff ungelöst bleibt[3]. Die Natriumverbindungen dieser Farbstoffsäuren, wie sie uns z. B. in den löslichen gelben und braunen Schwefelfarbstoffen der Thiazolreihe vorliegen, lösen sich zuweilen, wenn auch nur schwierig, in Alkohol[4]. Doch ist es fraglich, ob man es nicht auch in diesen Fällen mit Zwischenprodukten zu tun hat. Oft müssen die Angaben der Patente, besonders, was die Löslichkeit der Schwefelfarbstoffe anbelangt, mit Vorsicht aufgenommen werden[5].

Die Löslichkeit in Wasser hängt von der Aufarbeitungsmethode ab: Eingetrocknete Schmelzen, die die Schwefelfarbstoffe nach den heutigen Ansichten als Mercaptan-Alkalisalze enthalten, sowie unlösliche Farbstoffe, die nachträglich, z. B. durch Eindampfen mit Alkalien, in solche Salze übergeführt werden, sind wasserlöslich; die Schwefelfarbstoffe selbst in der Form der *Witt*schen Mercaptosäuren[6] als Disulfide sind wasserunlöslich. Nicht unwichtig ist es für Färbereizwecke, daß manche Schwefelfarbstoffe in Polysulfidlösung unlöslich und durch Schwefelnatrium aussalzbar sind; so lösen sich z. B. in 1 l Wasser 550 g Katigenbraun 5 G direkt, aber nur 250 g bei Hinzufügen von 250 g Schwefelnatrium.

2. Chemische Eigenschaften.

Die chemischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe sind bedingt durch ihre Doppelnatur als Farbstoff und Leukoverbindung. Gelinde Reduktionsmittel, wie schon die schwefelalkalische Färbeflotte eines ist, führen die Farbstoffe in Leukoverbindungen über, als solche gehen sie auch auf die Faser; ebenso genügt schon die Einwirkung des Luftsauerstoffes, um die Leukoverbindungen in die unlöslichen Farbstoffe zurückzuverwandeln und auf der Faser niederzuschlagen. Diese Eigenschaft der leichten Reduzier- und Oxydierbarkeit ist von größter Bedeutung für die Färberei mit Schwefel-

[1] D. R. P. 174 331.
[2] D. R. P. 181 327.
[3] D. R. P. 135 563; siehe auch die Angabe D. R. P. 113 418.
[4] D. R. P. 163 143, 157 540 usw.; vgl. auch D. R. P. 145 909.
[5] D. R. P. 147 403 und die Angaben des D. R. P. 157 862.
[6] Ber. **7**, 1746.

farbstoffen. Das Dämpfen und die Nachbehandlungsmethoden sind dem Wesen nach stets Oxydationsprozesse.

Dadurch, daß die Schwefelfarbstoffe der Diphenylaminreihe verschiedene Oxydations- oder Reduktionsstufen darstellen, je nach dem durch die Intensität der Schwefelung bedingten Grade der Verkettung, erklärt sich das Entstehen der blauen und schwarzen Nuancen. Die verschieden starke Schwefelung bedingt jedoch auch einen verschiedenen Grad von basischen Eigenschaften, die ihrerseits wieder von direktem Einfluß auf die Selbstoxydation sind. So erklärt es sich, daß die Schwefelfarbstoffe, was ihre Überführbarkeit in Leukoverbindungen betrifft, sich so verschieden verhalten: manche Farbstoffe gehen direkt auf die Faser und werden an der Luft oder durch Oxydationsmittel nur unerheblich verändert[1], manche hingegen, wie z. B. die von den Indophenolen sich ableitenden Immedialindone erfahren nach Entfernung der Flotte eine durchgreifende Veränderung, sie bilden wie Indigo in den reduzierend wirkenden schwefelalkalischen (bzw. ätzalkalischen, Zink, Zinnchlorür, Hydrosulfit usw. enthaltenden) Lösungen Küpen[2]. Die Fähigkeit der Schwefelfarbstoffe, Küpen zu bilden, ist außer von der Natur des Ausgangsmateriales auch in hohem Maße von der Menge des bei ihrer Bildung vorhandenen Reduktionsmittels abhängig, und es gelingt, wenn man dieses möglichst einschränkt, die Bildung der Leukoverbindung völlig zu verhindern. Solche Farbstoffe zeichnen sich durch besondere Haltbarkeit ihrer Lösungen und durch große Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende Einflüsse aus[3]. Anderseits war die spontane und unregelmäßig erfolgende Oxydation der leicht reduzierbaren Schwefelfarbstoffe die Ursache zahlreicher Mißstände während des Färbeprozesses (siehe S. 294).

Energische Reduktionsmittel (z. B. Zinkstaub in saurer Lösung) wirken auf manche Schwefelfarbstoffe schwefelwasserstoffabspaltend ein, ohne daß diese sich in ihren Eigenschaften wesentlich verändern[4] (siehe Konstitution, S. 76). Andere stärkere Reduktionsmittel, wie Traubenzucker mit starker Natronlauge, verändern die Schwefelfarbstoffe beim Erhitzen vollständig; es entstehen unter Ammoniakabspaltung Kondensationsprodukte unbekannter Art. Bei gelinder Anwendung wirken diese Mittel wie Schwefelnatrium. (Siehe S. 349.)

Starke Oxydationsmittel wirken auf die Schwefelfarbstoffe zerstörend ein; Permanganat, sowie unterchlorigsaure Salze, verwandeln sie in nicht mehr färbende Produkte[5]. Dagegen bewirkt die gelinde Einwirkung unterchlorigsaurer Salze eine erheblich schwächere Oxydation, die sich z. B. in Nuancenänderung auf der Faser äußert[6]. Die Empfindlichkeit der Schwefelfarbstoffe gegen Chlor in jeder Art von Einwirkung ist jedoch immer sehr

[1] D. R. P. 113 418, 101 862, 105 058, 113 795, 127 835, 118 079 usw.
[2] D. R. P. 146 797, 200 391 u. a.
[3] D. R. P. 169 859.
[4] D. R. P. 125 857, 126 964 (122 850, *Geigy* und *Ris*, siehe Konstitution).
[5] D. R. P. 107 729.
[6] Patentanmeldung G 15 020.

groß; es ist dies der einzige wesentliche Nachteil, den sie besitzen. Im Ätzdruck wird von der Zerstörbarkeit der Schwefelfarbstoffe durch Chlorate, wenn auch nur in beschränktem Maße, Gebrauch gemacht[1] (S. 353).

Salpetersäure wirkt, wenn heiß angewendet, auch in verdünntem Zustande zerstörend.

Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst die Schwefelfarbstoffe, ohne sie zu verändern, farbig auf; die meisten vertragen auch gelindes Erwärmen in konzentriert schwefelsaurer Lösung.

Die in den Schwefelfarbstoffen vorhandenen Mercaptangruppen bedingen die Salzbildung. Während die Alkalisalze sämtlich leicht löslich sind, sind die Erdalkalisalze unlöslich[2], ebenso ihre Metallsalze (siehe Lacke[3] und ihre Anwendung[4], S. 317). Der Lackbildung ist in gewisser Hinsicht ähnlich die Fällbarkeit der Schwefelfarbstoffe durch Kolloide, wie Leim, Casein usw.[5].

Auf der Mercaptannatur der Schwefelfarbstoffe basiert auch ihre Substituierbarkeit durch Alkylierungsmittel[6]. Die Alkylierung kann ebensowohl auf der Faser[7] als auch in Substanz[8] erfolgen (siehe Konstitution, S. 85) und ist nicht auf die Leukoverbindungen beschränkt, sondern auch mit den Farbstoffen selbst, mit den Disulfiden, ausführbar[9]. Im Zusammenhang damit sei erwähnt, daß es in vereinzelten Fällen auch gelingt, fertige Schwefelfarbstoffe noch zu halogenisieren und so zu veränderten Farbennuancen zu kommen[10].

In einem Falle wurde die Bildung einer krystallisierten Doppelverbindung eines Schwefelfarbstoffes mit Bisulfit beobachtet[11]; im übrigen gehen die meisten Schwefelfarbstoffe mit Sulfiten oder Bisulfiten in leicht wasserlösliche Produkte vom Charakter von Sulfosäuren oder Thiosulfosäuren über[12].

Schließlich sind jene Schwefelfarbstoffe, die sich noch im Besitze unveränderter Aminogruppen befinden — für praktische Zwecke kommen nur einige gelbe und braune, den Primulinen nahestehende Schwefelfarbstoffe in Betracht — noch auf der Faser diazotierbar; die so erhaltenen Diazoverbindungen lassen sich mit geeigneten Komponenten (z. B. β-Naphthol) kombinieren.

Über Reaktionen einiger Schwefelfarbstoffe siehe Färberei, S. 266.

---

[1] E. P. 16 170/1901.
[2] D. R. P. 131 757.
[3] D. R. P. 124 507, 150 765 u. a.
[4] D. R. P. 130 628 und 153 146.
[5] D. R. P. 225 314.
[6] D. R. P. 131 758.
[7] D. R. P. 134 962, 134 176, 134 177.
[8] D. R. P. 131 758 und Zusatz.
[9] D. R. P. 134 962.
[10] D. R. P. 211 837.
[11] D. R. P. 135 952.
[12] D. R. P. 88 392, 91 720, 94 501, 135 952.

Die Konstitution der Schwefelfarbstoffe.

Die Konstitution einer organischen Verbindung erscheint dann völlig einwandfrei aufgeklärt, wenn es gelingt, auf Grund der analytischen Daten, auf Grund zunächst hypothetischer, vielleicht durch Analogieschlüsse erhaltener Anschauungen und auf Grund schließlich der genauen Erkenntnis der Abbauprodukte eines Körpers das Molekulargebäude dieser Substanz aus seinen Bausteinen wieder zu errichten, und die so erhaltene Verbindung mit jener, deren Konstitution zu ermitteln war, zu identifizieren.

In diesem Sinne kann von einer Konstitutionsaufklärung der Schwefelfarbstoffe nicht die Rede sein. Die analytischen Daten sind spärlich gesät und nur bei einigen Schwefelfarbstoffen der Blaureihe erhalten worden, da nur diese methylenblauartigen Körper rein genug dargestellt werden konnten; in dem Maße aber, als sich diese Farbstoffe den echten Schwefelfarbstoffen nähern, nimmt die Krystallisationsfähigkeit ab. Diese Eigenschaft steht in innigem Zusammenhang mit der Tatsache, daß viele Teerfarbstoffe überhaupt[1], speziell aber die direkt ziehenden Baumwollfarbstoffe[2] und gewisse kompliziertere Schwefelfarbstoffe[3] kolloidale Lösungen geben. Aus diesem Grunde kann auch von einer Molekulargewichtsbestimmung keine Rede sein, da diese bekanntlich nur dann ausführbar ist, wenn die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels keinesfalls weiter geht als bis zur Zerlegung des Körpers in Einzelmoleküle. Über den Abbau von Schwefelfarbstoffen dürfte kaum genügend Beobachtungsmaterial vorliegen[4], um auf Grund dieser Daten allgemein geltende Schlüsse ziehen zu können. Und was schließlich den synthetischen Aufbau der Schwefelfarbstoffe betrifft, so erstreckt sich dieser in den wenigen bekannten Fällen nur auf die niedrig geschwefelten Glieder der Reihe. Wenn es aber gelang, auch kompliziertere Schwefelfarbstoffe auf verfolgbarem Wege aufzubauen, so war es unmöglich, sie mit schon bekannten in der Polysulfid-

---

[1] *L. Pelet-Jolivet:* Theorie des Färbeprozesses. Dresden 1910.

[2] *F. Krafft:* Ber. **32**, 1608; *G. Preuner:* Dissert. Heidelberg 1898.

[3] *Pelet-Jolivet:* S. 27; *Biltz:* Ber. **38**, 2973. — Siehe Kapitel Färberei S. 257.

[4] *Gnehm:* Journ. f. prakt. Chemie **68**, 171. — *Vidal* spricht auch einmal (Mon. scient. **17**, 429) von der Entschwefelung blauer Schwefelfarbstoffe zu Thiodiphenylaminen, doch ist kein Beobachtungsmaterial beigebracht; er sagt nur: „La formation des colorantes bleus résulte de l'action du soufre sur ces thiodiphénylamines. Elle consiste en une condensation uniquement sulfurée, celle-ci précède la formation du colorant noir. Ce fait est verifié: 1., 2. etc.; 3. par la rétrogradation vers les thiodiphénylamines génératrices par les agents de désulfuration, tels que les sulfites alcalins en solution aqueuse."

schmelze entstandenen Schwefelfarbstoffen zu identifizieren, da gleiche oder ähnliche Lösungs- und tinktorielle Eigenschaften zweier Farbstoffe noch nicht genügen, um daraus auf ihre Identität schließen zu können[1].

Trotzdem ist man seit einigen Jahren durch die Arbeiten von *Vidal*, *Bernthsen*, *Gnehm* und Mitarbeiter, *Green*, *Meyenberg*, *Wichelhaus* u. a. in der Lage, sich ein im großen und ganzen befriedigendes Bild über den inneren Bau der Schwefelfarbstoffe zu machen. Wenn die Lücken der erhaltenen Resultate auch beinahe ausschließlich durch Analogieschlüsse ausgefüllt sind, so kann die große Wahrscheinlichkeit dieser Ergebnisse nicht mehr in Frage gestellt werden.

Diese Ergebnisse besagen, daß die Schwefelfarbstoffe der Blau- und Schwarzreihe Thiodiphenylaminabkömmlinge sind, während sich die gelben und braunen vom Thiazol ableiten. Während erstere demnach den Farbstoffen der Methylenblaureihe nahestehen, sind letztere analog konstituiert wie Dehydrothiotoluidin bzw. die Primulinbase. In den roten, sich von den Azinen ableitenden Schwefelfarbstoffen dürfte der Azinring unverändert vorhanden sein. Schließlich ist es in letzter Zeit durch die Arbeiten von *Wichelhaus* wahrscheinlich gemacht worden, daß sich die stickstofffreien Schwefelfarbstoffe von Phenolen ableiten.

Wir teilen dieses Kapitel demnach, wie folgt, ein:

I. Schwefel im Ring.
   a) Thiazine:
      1. Allgemeines.
      2. Beweise für die Thiazinnatur der blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffe:
         α) Thiosulfosäuren, Methylenblau,
         β) Immedialreinblau,
         γ) *Vidals* Untersuchungen,
         δ) die schwarzen Schwefelfarbstoffe.
   b) Andere schwefelhaltige Ringe (Thianthren, Acrithiol, Piazthiol).
   c) Thiazole:
      1. Allgemeines.
      2. Beweise für die Thiazolnatur der gelben und braunen Schwefelfarbstoffe.

II. Schwefel in der Seitenkette.
   a) Mercaptane, Disulfide.
   b) Thiozonide.
   c) Polysulfide:
      1. *Möhlaus* Arbeiten.
      2. *Schultz'* und *Beyschlags* Untersuchungen.

III. Azine.

IV. Die stickstofffreien Schwefelfarbstoffe.

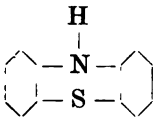
[1] D. R. P. 140 964. 106 030 u. a.

I. Ringförmig gebundener Schwefel.

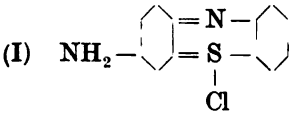
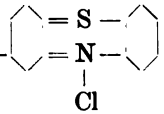
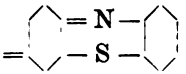
a) Thiazine.

1. Allgemeines:

Die Thiazinfarbstoffe entstehen aus dem Chromogen (S. 255) Thiodiphenylamin



durch Eintritt auxochromer Gruppen, wie z. B. NH_2, OH, $N(CH_3)_2$. Der Eintritt dieser Gruppen bedingt bei der folgenden Farbstoffbildung eigenartige Bindungsverhältnisse, denen durch eine der drei folgenden Formeln Ausdruck gegeben wird:

(I)  (II)  (III) 

Für uns ist der Streit um die Existenzberechtigung eines dieser drei Ausdrücke von *Kehrmann*[1] (I), *Green*[2] (II) oder *Bernthsen*[3] (III) belanglos; wir werden uns der *Bernthsen*schen Formel bedienen, weil sie völlig unwiderlegt ist und von *Bernthsen* in seinen klassischen Methylenblauarbeiten, die uns überhaupt erst die Kenntnis der ganzen Gruppe vermittelt haben, als einfachster Ausdruck der hier obwaltenden Verhältnisse zum erstenmal Verwendung fand[4].

So schwer sich das Thiodiphenylamin selbst aus den Komponenten Diphenylamin und Schwefel bildet[5], so leicht vollzieht sich die Bildung seiner Derivate, deren bekanntestes, das Methylenblau, im Jahre 1876 von *Caro*[6] aufgefunden wurde. Die für vorliegenden Zweck[7] wichtigsten Bildungsweisen der Thiodiphenylaminderivate (Leukoverbindungen) bzw. der Thiazinfarbstoffe sind folgende:

1. Aus p-Diaminen durch Erhitzen mit Schwefel oder besser durch Behandeln ihrer salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff, und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid (*Lauth*sche Reaktion)[8]. — Vom Dimethyl-

---

[1] Ber. **32**, 2601; **34**, 4170; **43**, 927 usw.

[2] Ber. **32**, 3155.

[3] Annalen **230**, 73; **211**, 1; Ber. **16**, 1025 und 2896; **17**, 611; D. R. P. 25 150.

[4] *Hantzsch:* Ber. **39**, 1365.

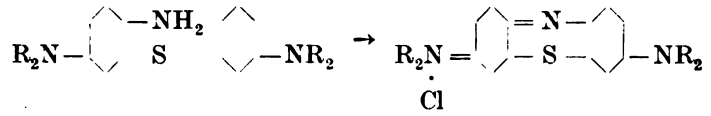
[5] Siehe die neue Darstellungsmethode von *Ackermann:* D. R. P. 222 879 u. 224 348.

[6] D. R. P. 1886 (E. P. 3751/1877; A. P. 204 796; F. P. 122 720).

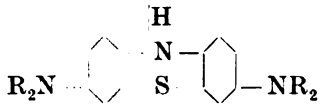
[7] Die prinzipiell ähnlichen Verfahren sind: D. R. P. 25 240, 14 014, 14 581, 23 278, 68 141, 73 556, 46 938.

[8] Ber. **9**, 1035

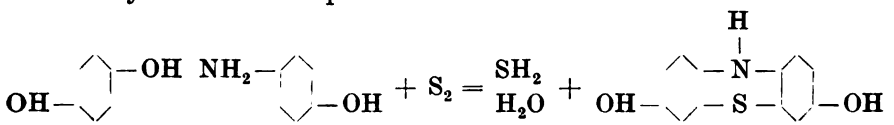
anilin bzw. seinem Nitroso- oder Aminoderivat gelangt man so zum Tetraalkylthionin:



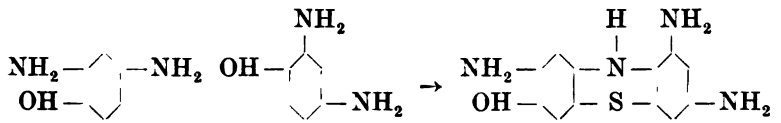
2. Aus fertig gebildeten Diphenylaminderivaten entstehen, wenn auch nur spurenweise, Methylenblaukörper beim Oxydieren bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff:



3. Einfache Körper der Methylenblaureihe (Thionol, Thionolin) entstehen durch Einwirkung von elementarem Schwefel auf p-Dioxy- und Aminooxybenzole bzw. p-Diamine[1] bei 200°:



4. Einwirkung von Alkalipolysulfiden auf 2,4-Diamino-1-phenol[2]:



(Siehe auch die Zusammenfassung von Bildungsweisen der Thiodiphenylamine bei *Vidal*[3]).

5. Nitrieren des Thiodiphenylamins, Reduzieren und Oxydieren der erhaltenen Leukoverbindungen zum Farbstoff[4].

6. Einwirkung von Salzen der Thioschwefelsäure auf p-Nitroso- oder Aminophenol[5]. Die Bildung von Thiodiphenylaminabkömmlingen ist zwar hier nicht streng nachgewiesen, jedoch sehr wahrscheinlich.

7. Die Thiosulfosäureverfahren[6], praktisch und theoretisch von großer Bedeutung, nicht nur für die Farbstoffe der Methylenblaureihe, sondern auch für die Konstitution der Schwefelfarbstoffe. —

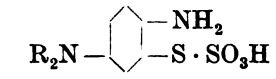
Das Thiosulfosäureverfahren, von *Ullrich* entdeckt, von *Bernthsen* vervollkommnet, ist im Prinzip folgendes: p-Benzolderivate, die in Orthostellung

---

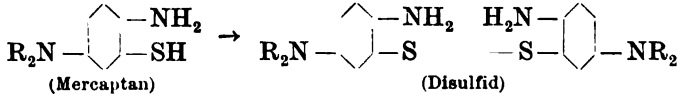
[1] D. R. P. 103 301.
[2] D. R. P. 117 921.
[3] Mon. scient. **17**, 427 (Chem. Centralbl. **1903**, II, 267).
[4] D. R. P. 25 150.
[5] D. R. P. 106 030.
[6] D. R. P. 38 573, 39 757.

zu einer nicht substituierten Aminogruppe einen schwefelhaltigen Rest (z. B. Mercaptan, Disulfid oder Thiosulfosäure) enthalten, werden mit Aminen zusammenoxydiert, deren p-Stellung frei ist. Die verwendbarsten und am leichtesten zugänglichen schwefelhaltigen Substitutionsprodukte sind die Thiosulfosäuren.

Die Thiosulfosäuren können nach einem patentierten Verfahren der *Clayton Comp.*[1] erhalten werden durch Behandlung von Disulfiden (z. B. Anilin-o[2] oder p[3]-disulfid, o-Dimethylanilindisulfid[4]) mit Schwefeldioxyd, also durch gewissermaßen stückweise erfolgenden Aufbau ($S + SO_2$). Das gebräuchlichste Verfahren ist jedoch jenes, nach dem man unsymmetrisch dialkyliertes Diamin und unterschwefligsaures Natrium gemeinsam, z. B. mit Chromat bei Gegenwart von Tonerdesulfat, oxydiert[5]. Die hinzugefügten Tonerde- oder auch Chromoxydsalze[6] (eventuell Essigsäure oder andere schwache Säuren) haben den Zweck, die nötige geringe Acidität hervorzurufen und sich mit der gebildeten in freier From unbeständigen Thiosulfosäure zu beständigen Verbindungen zu vereinigen.



Die freien, in schwachsauren Lösungen, in heißem Wasser und in verdünnten Alkalien, leicht löslichen Thiosulfosäuren sind folgender Umwandlungen fähig: Mit Zinkstaub in saurer Lösung oder mit Schwefelwasserstoff entsteht in der Kälte das an der Luft leicht zum Disulfid oxydable Mercaptan:

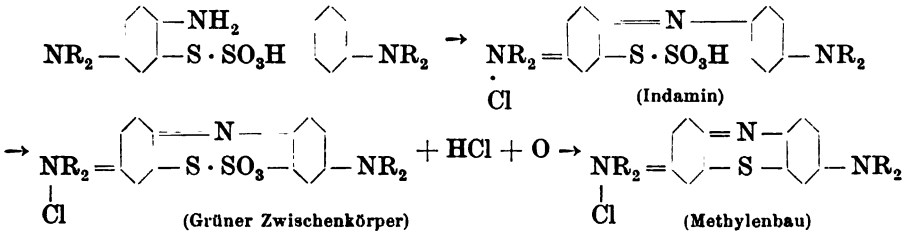


(Mercaptan) (Disulfid)

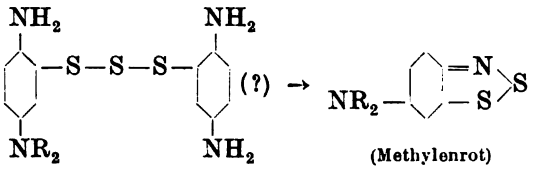
Ebenso entsteht das Disulfid durch längeres Stehenlassen der alkalischen Thiosulfosäurelösung oder durch Erwärmen ihrer schwefelalkalischen oder schwefelsauren Lösung, in letzterem Falle bis zum Aufhören der Schwefeldioxydentwicklung. Sauer oder alkalisch reduziert geht das Disulfid wieder in Mercaptan über. Mercaptan, Disulfid oder Thiosulfosäure[7] geben, mit Dimethylanilin zusammenoxydiert, zunächst das Indamin, das durch Oxydation z. B. mit Chromat bei Gegenwart von Chlorzink und Erhitzen auf 100° während einer halben Stunde in Methylenblau übergeht. Die einzelnen Operationen können vereinigt werden und die Reaktion vollzieht sich dann nach folgendem Schema:

---

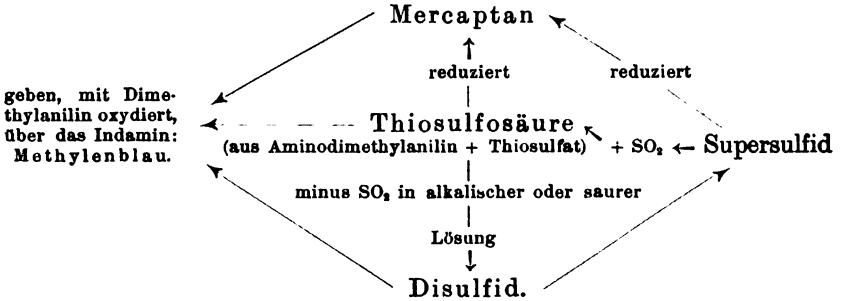
[1] D. R. P. 120 504, siehe auch 120 560.
[2] *A. W. Hofmann:* Ber. **12**, 2363.
[3] *K. A. Hofmann:* Ber. **27**, 2807 u. 3320.
[4] *Merz* und *Weith:* Ber. **19**, 1570.
[5] Ber. **12**, 2070; **16**, 2234.
[6] D. R. P. 45 839.
[7] D. R. P. 46 805.



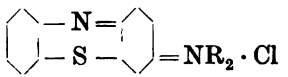
Das Disulfid liefert jedoch weiter auch beim Stehen an der Luft, in Benzol oder einem andern indifferenten Lösungsmittel einen in gelben Nadeln krystallisierenden Körper[1], der schwefelreicher ist, als Mercaptan und Disulfid, und durch Oxydation mit Eisenchlorid in schwach saurer Lösung, allein oder mit Dimethylanilin vereint, kein Methylenblau gibt, sondern in Methylenrot (Nebenprodukt bei der Methylenblaufabrikation) übergeht. Dieser Körper wurde Supersulfid[2] genannt:



Reduziert, geht das Supersulfid jedoch in Mercaptan über, von dem der obige Weg zum Methylenblau führt. Es ergeben sich demnach folgende Beziehungen:



Der Zusammenhang dieser Beziehungen mit dem Thiodiphenylamin ergibt sich außer aus den in der angegebenen Literatur geführten Nachweisen vor allem durch die Tatsache, daß *Bernthsen*[3], vom Thiodiphenylamin ausgehend, durch dessen Nitrierung, Reduktion und Alkylierung der erhaltenen Aminogruppen das *Lauth*sche Violett erhielt:



[1] D. R. P. 47 374.

[2] siehe Chem.-Ztg. **1907**, 936 und *Erdmann:* Annalen **362**, 133 bis 193 (Thiozonidtheorie).

[3] D. R. P. 25 150.

Über den Weg von diesem zu den übrigen Methylenblaukörpern siehe *Bernthsens* öfter zitierte Arbeiten[1].

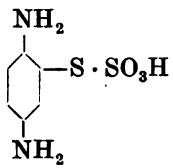
Bezeichnet man, wie dies auch im folgenden geschehen wird, den Kern, der den Thiosulfosäurerest enthält, als erste Komponente, den zweiten parafreien Kern als zweite Komponente, so ist es offenbar, daß durch Veränderung dieser Komponenten Farbstoffe verschiedenster Art entstehen können[2].

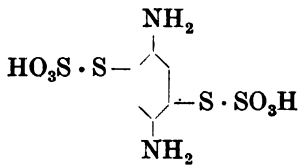
Die Thiazinfarbstoffe sind als Ringgebilde bedeutend beständiger als die Indokörper, die z. B. schon mit kalten verdünnten Mineralsäuren zerlegt werden. Reduziert geben sie Leukoverbindungen, die durch Oxydation, häufig schon in Berührung mit Luft, in Farbstoffe übergehen. Sie lösen sich in Bisulfitlauge unter Bildung von Thiosulfosäuren und bilden leicht Salze (das Chlorzinkdoppelsalz ist das Methylenblau des Handels). Sie sind Beizenfarbstoffe und färben die vorbereitete Baumwolle in blauen Tönen an. Ihre Verwandtschaft zur Wolle ist gering, zur Seide größer, unverkennbar ist auch die Affinität mancher Glieder zur ungebeizten Baumwolle.

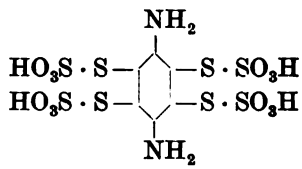
2. Beweise für die Thiazinnatur der blauen Schwefelfarbstoffe.

α) *Thiosulfosäuren, Methylenblau.*

Die ersten Versuche, ähnliche Reaktionen, wie sie zur Methylenblaubildung führen, auch auf die Bildung von Schwefelfarbstoffen zu übertragen, gingen von der *Clayton Aniline Comp.* aus[3]. Die Verfahren beruhen auf folgenden Reaktionen: 1. Phase: Benzolderivate, die imstande sind, chinoide Körper zu geben (p-Aminophenol, p-Phenylendiamin, Hydrochinon usw.) werden durch Oxydation mit Chromat bei Gegenwart von Thiosulfat in Thiosulfosäuren verwandelt (in schwach saurer Lösung, Aluminiumsulfat, Essigsäure usw., vgl. S. 42 u. 163). Die so entstandenen Thiosulfosäuren — und zwar können 1 bis 4 Thiosulfosäurereste eintreten —



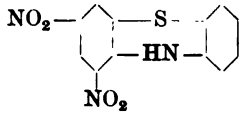




sind in ihrer Konstitution durch Analysen und Reaktionen genau bestimmt; so gibt die Dithiosulfosäure z. B.[4] Acetyl- und Benzilidenderivate, mit sal-

[1] Annalen **230** und **251**.

[2] Z. B. D. R. P. *E. Lellmann* 46 938; bes. *Nietzky:* D. R. P. 73 556; Ber. **32**, 2601, o-Aminothiophenol + Pikrylchlorid



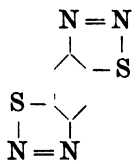
Dinitrophenthiazin

Konst. siehe *Mitsugi, Möhlau* und *Beyschlag:* Ber. **43**, 927.

[3] D. R. P. 120 560 und folgende (S. 163), Tabellen S. 425.

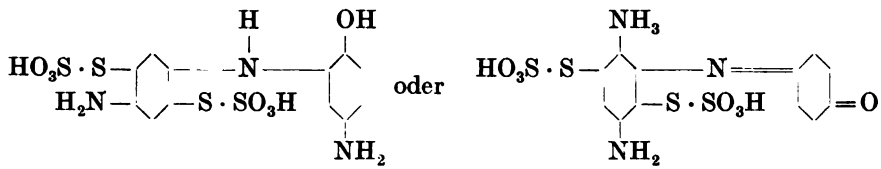
[4] *A. G. Green* und *A. G. Perkin:* Journ. Chem. Soc. London **83**, 1201 bis 1212; Chem. Centralbl. **1903**, II, 1328.

petriger Säure entsteht das bei 225° (über den Schmelzpunkt erhitzt) heftig explodierende p-Phenylenbisdiazosulfid usw.



Diese Thiosulfosäuren von p-Aminokörpern (auch von p-Nitrosokörpern, in diesem Falle braucht man kein Oxydationsmittel) geben in der 2. Phase: mit einem Diamin oder p-Aminophenol als zweite Komponente mit Chromat zusammenoxydiert das indoide Zwischenprodukt, das durch Verkochen in saurer Lösung — 3. Phase — in den schwefelhaltigen Farbstoff übergeführt wird.

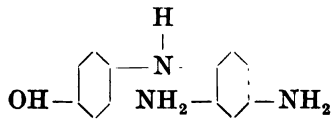
Die ersten beiden Phasen sind in ihrem Verlaufe verfolgbar, ohne daß jedoch die Konfiguration der Indokörper bekannt wäre; schematisch könnte man sich die Bildung der Körper der zweiten Phase wie folgt vorstellen:



(Vielleicht beteiligt sich auch der zweite Thiosulfosäurerest an der Reaktion.)

Die 3. Phase ist unkontrollierbar, um so mehr, als von vornherein, um die Bildung brauner Farbstoffe zu vermeiden[1], ein Überschuß von Thiosulfat verwendet wird, der jedenfalls in dem später (S. 69, Claytonschwarz) zu beschreibendem Sinne[2] reagieren dürfte.

Ebenso wie bei der Methylenblaubildung lassen sich auch hier die Operationen vereinigen[3]: eine Indamin- oder Indophenolbildung wird demnach bei Gegenwart von Thiosulfat vollzogen, oder man kann auch zuerst den Indokörper bilden und sein zugehöriges Diphenylaminderivat bei Gegenwart von Thiosulfat oxydieren. So wurde z. B. zuerst aus p-Aminophenol und m-Phenylendiamin Diaminooxydiphenylamin gebildet (siehe Immedialschwarz)



und dieses mit Thiosulfat und Chromat zusammenoxydiert[4]. Die Anwendung der verschiedensten Komponenten (Homologen und Substitutionsprodukten

[1] D. R. P. 127 440.
[2] D. R. P. 106 030.
[3] D. R. P. 127 856.
[4] D. R. P. 128 916.

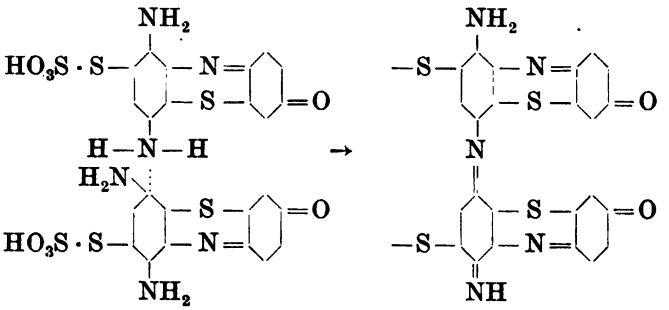
der einfachen Körper) führte so zur Bildung einer großen Zahl von Farbstoffen, die ungebeizte Baumwolle in schwefelnatriumhaltigem Bade in den verschiedensten schwarzen, blauen, braunen u. dgl. Nuancen färbten, die auch nach den Angaben der Patente die Lösungserscheinungen in Schwefelnatrium, Schwefelsäure usw. mit den Schwefelfarbstoffen gemeinsam haben, sich aber doch von ihnen, besonders durch die Echtheitseigenschaften, unterscheiden[1]. Nach dem Verlauf der ersten beiden Reaktionsphasen ist man berechtigt, anzunehmen, daß den schwefelhaltigen Farbstoffen dieser Reihe (weil sie nach methylenblauartiger Reaktion entstehen) Thiodiphenylaminkomplexe zugrunde liegen. Der weitere Reaktionsverlauf ist allerdings unbekannt.

Die Aufnahme von Thiosulfosäureresten ist nun nicht beschränkt: ebenso wie die erste Komponente bis zu vier solcher Reste aufzunehmen vermag unter Bildung von p-Phenylentetrathiosulfosäure, ebenso vermögen auch in die zweite Komponente (bzw. in den zweiten Benzolkern) Thiosulfosäurereste einzutreten, wenn die Operationen, wie oben erwähnt, vereinigt werden, wenn man demnach beide Komponenten vor oder nach ihrer Vereinigung zum Diphenylaminkomplex in saurer Lösung mit Thiosulfat oxydiert. Man braucht die Thiosulfatmengen und die der Oxydationsmittel unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das Thiosulfat teilweise zerstört wird, nur entsprechend zu erhöhen[2]. Die Farbstoffbildung vollzieht sich im übrigen mit den Tetrathiosulfosäuren genau so, wie mit den Dithiosulfosäuren, in getrennten oder vereinigten Phasen. Die Farbstoffe sind ebenfalls ähnlich; ebenso ist auch hier die Möglichkeit gegeben, die verschiedensten Derivate der Komponenten zu verwenden[3].

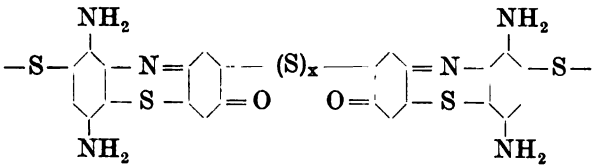
Immer unter der Voraussetzung, daß die Bildung chinoider Zwischenkörper nicht behindert wird, können auch mehr als zwei, und zwar verschiedene Komponenten in den Gang der Reaktion eintreten. Diese Möglichkeit erlaubt außer der Vergrößerung des Nuancenreichtums auch einige Schlüsse auf die Konstitution dieser schwefelhaltigen Farbstoffe zu ziehen. Vereinigt man nämlich diese größere Zahl von Komponenten vor der Thiosulfonierung, so erhält man nach Beendigung der Operationen (Thiosulfonierung und Verkochen) als Endresultat der sauren Verkochung schwefelhaltige Farbstoffe, die in ihren Eigenschaften vollständig jenen Farbstoffen gleichen, die man durch Zusammenoxydieren nur zweier thiosulfonierter Komponenten erhält. Aus dieser außerordentlichen Ähnlichkeit der Endprodukte folgt nach den Angaben des Patentes, daß auch die aus nur zwei Komponenten durch Zusammenoxydieren bei Gegenwart von Thiosulfat erhaltenen schwefelhaltigen Farbstoffe unmöglich nur zwei Kerne im Molekül enthalten können, da die Differenzierung der Farbstoffeigenschaften in dem Maße wächst, als die Zahl der Kerne im Molekül sich vermehrt (siehe dagegen *Bernthsen*, S. 52). Es müssen demnach auch bei ursprünglicher Verwendung von nur zwei

[1] *Green* und *Perkin:* Journ. Chem. Soc. **83**, 1201ff.
[2] D. R. P. 127 856.
[3] D. R. P. 128 916.

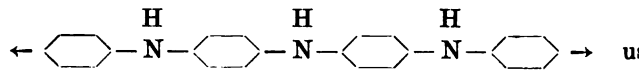
Benzolkernen im Verlaufe der Verkochung (vielleicht schon teilweise während der Oxydation — wegen der stets noch verfügbaren Thiosulfosäurereste) mehrere solcher Doppelkerne (Diphenylamine) zu größeren Gruppen zusammentreten. Diese Vereinigung kann, wie aus Späterem folgt, entweder unter Ammoniakaustritt erfolgen, also (wieder nur rein schematisch!) in folgender Art:



oder durch Verkettung, wobei der Schwefel in Sulfid- oder Polysulfidform die Bindung übernimmt:



oder es können beide Fälle — auch eine weitere Bildung von Thiodiphenylaminringen — eintreten. Berücksichtigt man die bevorzugte Stellung, die die Diphenylaminderivate unter den Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe einnehmen und ihre leichte Entstehung, ferner den häufig bei der Bildung von Schwefelfarbstoffen beobachteten Austritt von Ammoniak (S. 67) bzw. die von *Möhlau*, *G. Schultz* u. a. (S. 96ff.) nachgewiesene Existenz von Schwefelatomketten, die zwei oder mehrere Kerne brückenartig zu verbinden vermögen, ferner die Tatsache, daß, auf die erste Komponente berechnet, stets eine größere Anzahl von Aminokörpern als von Phenolmolekülen verwendet werden können, so dürfte der Schluß gestattet sein, daß alle diese schwefelhaltigen Farbstoffe, die ungebeizte Baumwolle anfärben, Derivate von n-Phenyl-(n—1)-aminokörpern vom Typ



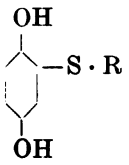
darstellen. Der in den Polythiosulfosäuren vorhandene überschüssige Schwefel dient wegen der methylenblauartigen Bildungsweise zum Teil zur Erzeugung von Thiodiphenylaminringen, der Rest zur Bildung von Sulfhydryl-, Sulfid- bis Polysulfidgruppen, wenn nicht — wie es bei vorsichtigem Arbeiten tatsächlich der Fall ist — Thiosulfosäurereste dem Molekül erhalten

bleiben[1]. Die aus p-Phenylendiamin (Toluylendiamin) und o-Toluidin (m-Toluidin, p-Xylidin, m-Aminokresol usw.) durch Chromatoxydation bei Gegenwart von Thiosulfat erhaltenen blau-, grün-, braun- bis kohlschwarzen schwefelhaltigen Farbstoffe[2] scheiden sich nämlich während der sauren Endverkochung zunächst in einer sodalöslichen Form aus, die man durch Unterbrechung des Kochprozesses isolieren kann, und die erst bei längerem Erhitzen unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in ein sodaunlösliches Produkt übergeht. Schwefel- und Thiazinfarbstoffe, die durch Behandlung mit Bisulfit in Thiosulfosäuren übergeführt wurden, verhalten sich nun genau so: sie lösen sich in Sodalösung und gehen durch Erhitzen in saurer oder alkalischer Lösung unter Verlust von Schwefeldioxyd in Disulfide über[3]. Daß diese Löslichkeitserscheinungen nicht, wie eingeworfen werden könnte, physikalischer Natur sind, folgt aus der Isolierbarkeit und Identifizierung dieser Thiosulfosäuren[4]. Die Resultate der Arbeiten von *Green-Meyenberg* (*Clayton Comp.*) lassen sich demnach mit Bezugnahme auf das im allgemeinen Teil über Thiazine Gesagte zusammenfassen, wie folgt:

Die schwefelhaltigen direkt ziehenden Baumwollfarbstoffe dieser Gruppe sind wahrscheinlich Polyphenyl- und Thiopolyphenylaminkörper, die in sodalöslicher Form Thiosulfosäuren, in unlöslicher Form Disulfide und in schwefelalkalischer oder anderer Reduktionslösung Mercaptane dieser Thiopolyphenylaminkörper darstellen; sie werden jedoch durch die Endoperation — das Verkochen der Indokörper in saurer Lösung — zum Teil in veränderte nicht einheitliche Produkte übergeführt.

Die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme erfährt nun eine wesentliche Stütze durch die Arbeiten von *Bernthsen*, bzw. der *Bad. Anilin- und Sodafabrik*[5], die direkt als Fortsetzung der Arbeiten von *Green* und *Meyenberg* betrachtet werden können.

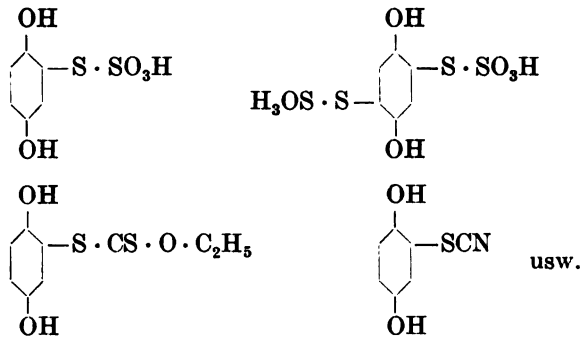
In der Absicht, zunächst einfache Glieder der Schwefelfarbstoffreihe darzustellen, gingen diese Untersuchungen ebenfalls von schwefelhaltigen ersten Komponenten und von ebenfalls geschwefelten unsymmetrisch dialkylierten p-Diaminen als zweite Komponenten aus. Letztere, also z. B. Thiosulfosäuren des Dimethyl-p-phenylendiamins, werden in Form ihrer Lösungen leicht erhalten durch Zusammenoxydieren von Dimethyl-p-phenylendiamin und Thiosulfat, die ersteren hingegen, schwefelhaltige Hydrochinone vom Typ



(R = SO_3H, CNS, SH, S—S, S · CS · OC_2H_5 usw.)

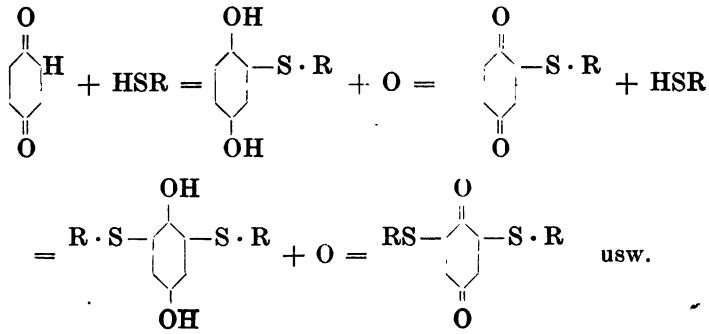
[1] Siehe D. R. P. 179 225.
[2] D. R. P. 128 916, Beispiel 1 und 2.
[3] F. P. 308 669. Thiosulfonate (Nr. 530, S. 464). Vergl. D. R. P. 135 952.
[4] D. R. P. 179 225.
[5] D. R. P. 167 012, 178 940, 179 225.

waren mit Ausnahme der Thiosulfosäuren bis dahin schwer darstellbare Körper[1]. Sie werden ganz allgemein erhalten[2] durch Behandlung von Chinonen oder deren Halogensubstitutionsprodukten mit „Schwefelungsmitteln", worunter das Patent Thioschwefelsäure und ihre Salze, Monothicarbonsäure, Xanthogensäure, Rhodanwasserstoffsäure, Schwefelnatrium und andere schwefelhaltige Körper versteht. So entstehen aus Chinon und 1 oder 2 Molekülen thiosulfosaurem bzw. xanthogensaurem Natrium bzw. Rhodankalium (unter gleichzeitiger Reduktion zum Hydrochinon) die Körper:



usw.

Ein monothiosubstituiertes Hydrochinon geht nun durch Oxydation wieder in das Chinon über, das nunmehr weiter geschwefelt werden kann nach folgendem Schema:



usw.

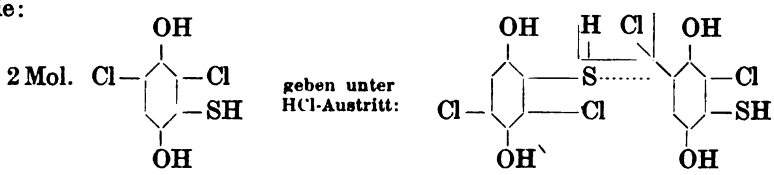
Das zweifach substituierte Hydrochinon wird wieder zum Chinon oxydiert usw., und es lassen sich auf diese Weise alle vier noch verfügbaren Wasserstoffatome gegen schwefelhaltige Reste ersetzen (siehe p-Phenylendiamintetrathiosulfosäure, S. 44 u. 163). — Von besonderer Wichtigkeit war jedoch die Auffindung der Tatsache, daß auch Halogenchinone mit Schwefelungsmitteln in demselben Sinne reagieren. Das Eigentümliche ist, daß diese Kernhalogene den Eintritt der Schwefelreste begünstigen, ohne selbst eliminiert zu werden[3] (über

[1] *Bourgeois:* Ber. **28**, 2319; Ber. **23**, Ref. 327 und Ber. **23**, 738; siehe ferner Organische Ausgangsmaterialien S. 122.

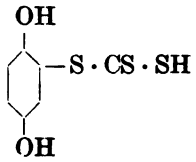
[2] D. R. P. 175 070.

[3] Sitzungsber. d. Heidelberger chem. Ges. 20. November 1908; Chem.-Ztg. **1908**, 533.

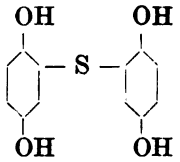
die Ursache siehe S. 91). Alle diese Thioderivate gehen durch Reduktion in Mercaptane über, diese geben mit einem zweiten Molekül Hydrochinonsulfide:



Durch Oxydation entstehen Disulfide usw.; die Sulfide sind direkt erhaltbar, wenn man Trithiokohlensäure als Schwefelungsmittel verwendet, da dann die intermediär gebildete Verbindung



gleich in das Sulfid



übergeht.

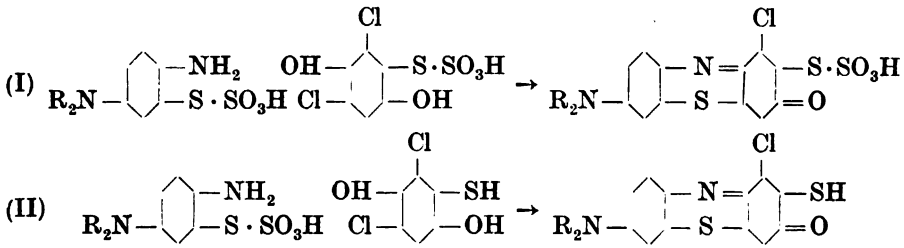
Obige Körper sind es nun, die mit Dialkyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure in Reaktion gebracht werden[1]. Die „Synthese" der so entstehenden schwefelhaltigen Farbstoffe vollzieht sich dergestalt, daß man die Komponenten in alkalischer oder schwefelalkalischer Lösung erwärmt, worauf sich der Farbstoff abscheidet. Der große Unterschied zwischen den beiden Verfahren der *Clayton Comp.* und der *Bad. Anilin- und Sodafabrik* besteht in der Ausführung dieser Endoperation. Die Farbstoffe der *Clayton Comp.* entstehen durch saures Verkochen der Indokörper und sind wegen der Unbeständigkeit der letzteren gegen Säuren zum Teil Umwandlungsprodukte. Beim Verfahren der *Bad. Anilin- und Sodafabrik* werden die erhaltenen Indokörper jedoch in alkalischer Lösung erhitzt und man erhält dementsprechend auch blaue wirkliche Schwefelfarbstoffe von einheitlicher Zusammensetzung und von bei weitem besseren färberischen Eigenschaften. Die Darstellung der Farbstoffe in einer oder in getrennten Operationen (mit oder ohne Abscheidung des geschwefelten Chinones) ist im Kapitel Organische Ausgangsmaterialien, S. 165, beschrieben. Dieses Verfahren ist tatsächlich in gewissem Sinne eine Synthese, da man es in der Hand hat, durch die Wahl der Komponenten die Nuance des Farbstoffes zu beeinflussen, so daß „man nicht mehr auf empirisch auszuprobierende Versuchsbedingungen angewiesen ist, sondern die Darstellung der Farbstoffe

[1] D. R. P. 167 012.

aus den betreffenden beiden Komponenten in stöchiometrischen Verhältnissen mit fast der gleichen Sicherheit, wie etwa derjenigen eines Azofarbstoffes, ausführen kann"[1]. — Chinone, die einen schwefelhaltigen Rest besitzen, führen zu rotstichigen, dithiosubstituierte jedoch zu grüneren blauen Schwefelfarbstoffen; d. h. die Nuance ist abhängig von der Zahl der vorhandenen schwefelhaltigen Seitenketten. — Aber auch auf andere Weise läßt sich ein Einfluß auf die färberischen Eigenschaften ausüben. In Gegenwart milder Kondensationsmittel, wie z. B. verdünnter Alkalien, oder bei niedriger Kondensationstemperatur gelingt es, im Molekül den Thiosulfosäurerest, der nicht zur Thiodiphenylaminbildung verbraucht wird, zu erhalten[2]. (Siehe Claytonverfahren, S. 48 u. 162.) Dadurch wird dem Farbstoff die Fähigkeit verliehen, Wolle in saurer Lösung anzufärben. Daß es tatsächlich ein Thiosulfosäurerest ist, der diese Eigenschaft hervorruft, geht daraus hervor, daß die Immedialreinblau-Bisulfitverbindung ebenfalls auf Wolle zieht. So färbt z. B. der aus Dichlorhydrochinonthiosulfosäure und Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure durch vorsichtige Kondensation erhaltene Schwefelfarbstoff Wolle aus saurem Bade schön blau. Löst man ihn jedoch in Schwefelnatriumlösung (oder wendet man sonstige milde Verseifungs- oder Kondensationsmittel an), so zieht der nunmehr von der Thiosulfosäuregruppe befreite Farbstoff direkt auf Baumwolle.

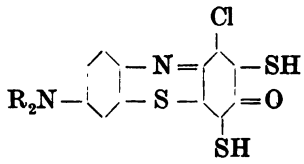
Nach einem Vortrage, den *Bernthsen* auf der 80. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte hielt (Köln, 20. bis 26. September 1908[3]), muß man sich die Konfiguration dieser Farbstoffe vorstellen, wie folgt:

Die Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure gibt, mit Phenol zusammenoxydiert, Methylenviolett[4], das, mit Schwefelnatrium oder andern schwefelnden Agentien erhitzt, wohl in einen blauen Schwefelfarbstoff[5] übergeht, von dem es jedoch unbestimmt ist, ob der Kern erhalten blieb. Geht man nun von der dihalogenisierten Hydrochinonthiosulfosäure aus (siehe S. 166) bzw. von dem ihr entsprechenden Mercaptan und bringt dieses mit der Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure in Reaktion, so erhält man Chlormethylenviolett-thiosulfosäure I bzw. das Mercaptan II:

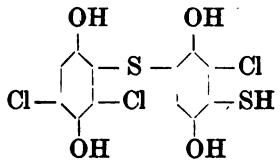


[1] D. R. P. 178 940.
[2] D. R. P. 179 225.
[3] Chem.-Ztg. **1908**, 956.
[4] *Bernthsen:* Annalen **251**, 97; ferner *Nietzky:* D. R. P. 73 556 und Zusatz (1893).
[5] D. R. P. 138 255, 141 461, 141 357, 141 358, Schwefelfarbstoffe aus Methylenviolett mit Tetrasulfid, Trithiokohlensäureester, Chlorschwefel.

Das Dithiodichlorhydrochinon gibt ganz analog das Dimercaptan des Chlormethylenvioletts:

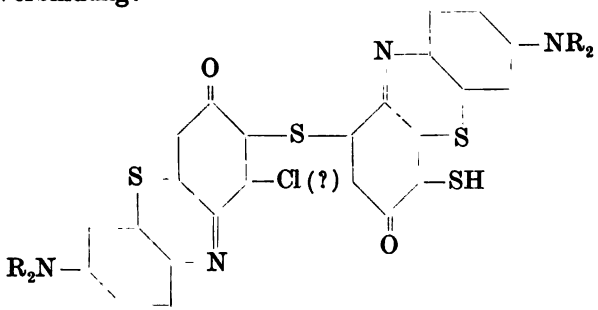


Das Mercaptan des Tetraoxytrichlorphenylsulfids, entstanden aus 2 Molekülen Dichlorhydrochinonmercaptan



(Seite 50 u. 166)

reagiert ebenso mit der Thiosulfosäure des Dimethyl-p-phenylendiamins unter Bildung der Verbindung:

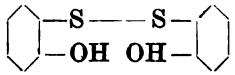


Diese Körper sind blaue Schwefelfarbstoffe[1], mit allen typischen Eigenschaften, entstanden unter Umgehung der Polysulfidschmelze durch bloße Kondensation schwefelhaltiger Komponenten. Für die Nuance ist nur die Bindungsart des Schwefels von Belang, da festgestellt wurde, daß Schwefelfarbstoffe mit noch längeren Ketten — die tatsächlich dargestellt wurden — ebenfalls blau färben, daß also in diesem Spezialfalle die Molekulargröße an dem Charakter der Farbstoffe nichts ändert. Man erhält demnach auf diese Weise Schwefelfarbstoffe einzig und allein durch Vereinigung schwefelhaltiger Moleküle (unter Umständen vollzieht sich die Kondensation schon bei gewöhnlicher Temperatur); es ist also durch diese Untersuchungen unzweifelhaft nachgewiesen, daß diese Schwefelfarbstoffe Thiazinringe enthalten, die eventuell durch Schwefel in der Sulfidform verbunden sind, und daß sie solchen Sulfidschwefel auch in der Seitenkette als Mercaptane führen.

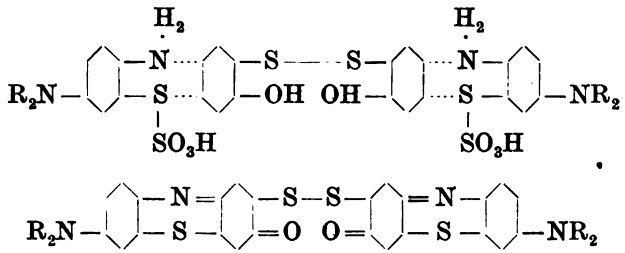
Nach vorstehenden Ausführungen erscheint erst die zeitlich frühere Synthese eines Schwefelfarbstoffes von *Meyenberg* und *Levy*, 1902[2], verständ-

[1] Sitzungsber. d. Heidelberger chem. Ges. 20. November 1908; Chem.-Ztg. **1908**, 1203.
[2] Rev. gén. mat. col. **1902**, 212.

lich. Sie oxydierten Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure mit dem von *Haitinger* zuerst aus Phenolnatriun und Schwefel (siehe Schwefelung organischer Substanzen S. 24) erhaltenen[1], besser durch Oxydation von Thiobrenzcatechin[2] darstellbaren, Diolyphenyldisulfid

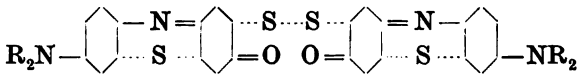


und erhielten einen blauen Schwefelfarbstoff mit allen typischen Eigenschaften[3]. Es unterliegt nun nach Kenntnis der *Bernthsen*schen Arbeiten keinem Zweifel, daß der so entstandene Schwefelfarbstoff in der Konstitution seines Kerngebildes bestimmt ist, da die Reaktion nicht gut anders verlaufen kann, als im folgenden Sinne:



Besonders günstig liegt hier der Fall deshalb, weil eine Weiterverkettung des Moleküles an den beiden Seiten der Diakylaminogruppen ausgeschlossen ist, so daß man wohl annehmen kann, daß der Schwefelfarbstoff diese Konstitution wirklich besitzt.

Inwieweit er in Beziehungen zum Immedialreinblau (Schwefelfarbstoff aus Diakylaminooxydipenylamin) steht



(?)

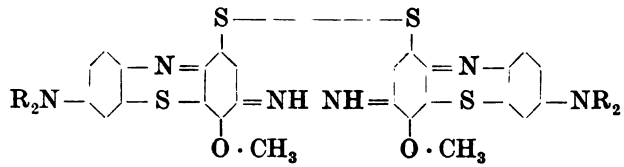
ist mangels aller analytischen Daten leider nicht feststellbar. Verdoppelt man die Analysenformel der Immedialreinblaubisulfitverbindung (siehe S. 56) nach Abzug von $NaHSO_3 + 2\,H_2O$ und einer Thiosulfosäuregruppe, so ergibt sich allerdings die Formel, die die *Clayton Comp.* für ihren Farbstoff aufgestellt hat; doch wäre es verfehlt, aus dieser Tatsache auf die Identität der beiden Farbstoffe schließen zu wollen, wenn ihnen auch unzweifelhaft derselbe Komplex zugrunde liegt.

Bei diesen Reaktionen ist die Orthostellung der Disulfidgruppe zur chinonoiden Bindung wesentlich, da der Farbstoff aus Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure und p-Metoxy-meta-aminothiophenol von *Gnehm* und

---

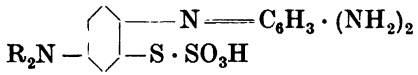
[1] Monatshefte f. Chemie 4, 165 bis 175.
[2] Zeitschr. f. Farb.-Ind. 3, 333.
[3] D. R. P. 140 964.

Knecht[1], der seiner Bildungsweise nach folgende Konstitution besitzen müßte:



ungebeizte Baumwolle kaum anfärbt, weder zum Methylenblau noch zum Immedialreinblau irgendwelche Verwandtschaft besitzt und sich durch seine Reaktionen scharf von den Farbstoffen der Methylenblaureihe unterscheidet. Die oben angegebene Formel dieses Farbstoffes ist übrigens sehr problematisch, da die Analysenzahlen um 2% zuviel Schwefel und um 1,5% (nicht, wie es in der Originalarbeit heißt, 15%) zuwenig Stickstoff zeigen.

Bisher handelte es sich um Schwefelfarbstoffe oder schwefelhaltige Farbstoffe von schwefelfarbstoffähnlichen Eigenschaften, die auf dem Wege des direkten Aufbaues aus Indokörpern, jedoch nicht unter dem Einfluß der Polysulfid- oder Schwefelschmelze entstehen. Es wäre zu untersuchen, wie sich diese Indokörper in der Polysulfidschmelze verhalten. — Wenn man die Dialkylaminoindaminthiosulfosäure



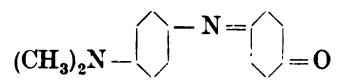
(erhalten durch Zusammenoxydieren von Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure mit m-Phenylendiamin) unterm Rückflußkühler mit Schwefelnatrium und Schwefel erhitzt[2], so läßt sich durch Ausschütteln regelmäßig entnommener an der Luft oxydierter Proben mit Chloroform an der roten Färbung des Lösungsmittels die primär erfolgende Bildung von Thiazin genau feststellen. Die rote Färbung des Chloroforms[3] nimmt im Verlaufe des Schmelzprozesses immer mehr ab, je länger die Kochung im Gange ist, offenbar, weil das einfache in Chloroform lösliche Thiazin sich unter dem Einfluß des Schwefelungsgemisches weiterverkettet, und so komplexe Thiazine entstehen, die in Chloroform nicht mehr löslich sind. Im übrigen folgt die primär in der Schmelze erfolgende Thiazinbildung auch aus der Tatsache, daß man zu demselben violetten Schwefelfarbstoff kommt, wenn man statt der Indaminthiosulfosäure von dem aus ihr durch Erwärmen mit Schwefelnatrium oder konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Thiazin ausgeht und dieses mit Polysulfiden verkocht. Da es nach den Untersuchungen von *Bernthsen*[4] ausgeschlossen erscheint, daß das primär in der Schmelze gebildete oder vor dem Schmelzen dargestellte Thiazin (deren Identität festgestellt wurde) sich während des Schmelzprozesses unter Aufspaltung des Ringes wieder zerlegt, so obwaltet wohl kein Zweifel, daß die Polysulfidschmelze die Thio-

[1] Journ. f. prakt. Chemie **74**, 107.
[2] D. R. P. 135 563.
[3] Annalen **230**, 173.
[4] Siehe auch *Gnehm* und *Kaufler:* Ber. **27**, 2618.

sulfosäuren von Indokörpern oder demnach auch diese Indokörper selbst zunächst in Thiazine verwandelt. Die Beständigkeit des Thiazinringes in der Polysulfidschmelze folgt auch aus der Bildung gleichartiger Schwefelfarbstoffe, die die sämtlichen charakteristischen Eigenschaften der Gruppe besitzen und sich auch untereinander ähnlich verhalten, aus Methylenviolett[1], und zwar nicht nur mit Polysulfid, sondern auch mit Trithiokohlensäure, Chlorschwefel usw. (siehe Schlußsatz des Kapitels Schwefelung organischer Substanzen). Würde eines dieser Schwefelungsmittel den Thiazinring zerstören, so würde ein von den übrigen Schwefelfarbstoffen sich wesentlich unterscheidender Farbstoff entstehen. Schließlich zeigt auch der aus p-Phenylamino-p-oxydiphenylamin in der Polysulfidschmelze entstehende Schwefelfarbstoff[2], der Baumwolle aus schwefelnatriumhaltigen Bade direkt in sehr echten blauen Tönen anfärbt und der kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr enthält, die für Thiazine charakteristische Löslichkeit in Chloroform und färbt es ebenso wie diese, violettrot. Hieraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Polysulfidschmelze geeignet ist, ebenso wie andere Schwefelungsmittel (S. 49) zunächst in Orthostellung zum Brückenstickstoff der Indokörper schwefelhaltige Reste einzuführen und die so entstandenen geschwefelten Indokörper über Thiazine in direkt ziehende Schwefelfarbstoffe überzuführen, ganz wie die „synthetisch" erhaltenen geschwefelten Indamine durch Erwärmen in alkalischer Lösung über Thiazine in Schwefelfarbstoffe übergehen.

β) *Immedialreinblau.*

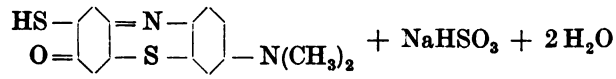
Dieser erste Repräsentant der klar und leuchtend in methylenblauartiger Nuance färbenden Schwefelfarbstoffe[3] entsteht aus dem Indophenol: Dimethyl-p-phenylendiamin plus Phenol



bzw. aus seiner in grauweißen Nadeln krystallisierenden Leukobase vom Schmelzp. 161° durch 24stündiges Kochen mit Schwefelnatrium und Schwefel unterm Rückflußkühler bei Temperaturen von annähernd 115°. Bald nach Beginn der Schmelze scheidet sich ein grünes Harz aus, das später wieder in Lösung geht (von ihm wird S. 59 noch die Rede sein). Der erhaltene Farbstoff wird zweckmäßig über seine Bisulfitverbindung gereinigt; letztere erhält man in krystallisiertem Zustande, wenn man die Farbstofflösung zunächst bis zur Fällung aller organischen Substanz mit Bisulfitlauge versetzt und den Niederschlag in 90° warmer Bisulfitlösung auflöst. Aus dem Filtrat krystallisiert die Bisulfitverbindung aus, die durch Natron-

[1] D. R. P. 141 357, 141 358, 153 361 und F. P. 308 557 Zusatz.
[2] D. R. P. 178 088.
[3] D. R. P. 134 947, A. P. 693 652 *A. v. Weinberg* und *Herz.*

lauge zum reinen Farbstoff verseift werden kann. Uns interessiert hier jedoch vor allem, daß diese Bisulfitverbindung den ersten krystallisierten Abkömmling eines Schwefelfarbstoffes darstellte, der der Analyse zugänglich war. Die erhaltenen Zahlen (Patentangabe) stimmten annähernd auf die Formel[1]



Gnehm und *Bots*[2] analysierten den Körper ebenfalls und fanden zwei Sauerstoffatome weniger. Die letzteren Zahlen dürften die richtigeren sein, da nicht nur die ihrer Unbeständigkeit wegen nur schwierig zur Analyse zu bringende Bisulfitverbindung, sondern auch die von *Gnehm* und *Bots* dargestellte Zink- und Acetylverbindung des Immedialreinblau übereinstimmende Zahlen ergaben. Uns will es scheinen, als läge hier vielleicht eine normale Thiosulfosäure des Immedialreinblaus vor; doch kommt dieser Farbstoff selbst, vor allem deshalb, weil er kein einheitliches Silbersalz gibt[3], für Konstitutionsfragen wenig in Betracht; seine Bedeutung besteht vielmehr in der Anregung, die seine Auffindung für weitere theoretische Arbeiten gab.

Bei Gelegenheit des Erscheinens dieses ersten reinen Schwefelfarbstoffes wurde es bekannt, daß *Gnehm* sich schon vorher die Aufgabe gestellt hatte, mit seinen Mitarbeitern die Konstitution der Schwefelfarbstoffe zu erforschen[4]. Zunächst hatte er aus demselben Ausgangsmaterial bei höherer Schmelztemperatur grünstichig dunkelgraue Schwefelfarbstoffe erhalten, mit denen wenig anzufangen war; ebenso ergaben die Abbauversuche mit Immedialreinblau zunächst keine Resultate[5], wohl aber gelang es *Gnehm* und *Kaufler*[6] auf dem im folgenden beschriebenen Wege die Konstitution des Immedialreinblaus aufzuklären. — Durch Oxydation und Bromierung des entsprechend gereinigten käuflichen Immedialreinblaus (ausgeführt mit Kaliumchromat und Bromwasserstoffsäure im Rohr) erhielten sie in einer Menge von 42% des Ausgangsmaterials eine rotviolette krystallisierte Substanz, deren Analysen und Molekulargewichtsbestimmung auf die Formel $C_{14}H_8ON_2SBr_4$ stimmte. Sie stellten ferner fest: 1. der neue Körper enthält noch zwei Methylgruppen (Methode *Herzig* und *Meyer*[7]); 2. er verändert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid seine Farbe nicht, enthält demnach keine Aminogruppe; 3. er ist alkaliunlöslich, enthält demnach keine Hydroxylgruppe; 4. er gibt reduziert

[1] Siehe *Erdmanns* Thiozonidformel des Immedialreinblaus. Annalen **362**, 159.

[2] Journ. f. prakt. Chemie **69**, 169.

[3] Ber. **35**, 3085.

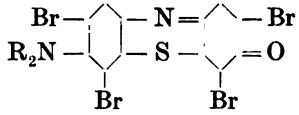
[4] Zeitschr. f. angew. Chemie 26. Februar 1901, S. 226, dazu *Cassella:* Patentanmeldung C. 9250 vom 18. August 1900, ausgelegt am 28. Januar 1901.

[5] Journ. f. prakt. Chemie **69**, 171.

[6] Ber. **37**, 2618.

[7] Monatshefte f. Chemie **15**, 613 und **16**, 599: Jodwasserstoffsaure Salze sekundärer und tertiärer Basen spalten beim Erhitzen JCH_3 ab, das in einer alkoholischer $AgNO_3$-Lösung aufgefangen und bestimmt wird.

eine Leukoverbindung. Der aus dem Immedialreinblau entstandene halogenisierte Körper war demnach Tetrabrommethylenviolett:

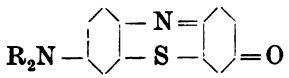


(Die Stellung der Bromatome ist unbestimmt)

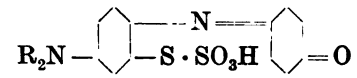
Sie erhielten ferner durch Abbau des Immedialreinblaus mit Natriumchlorat und Salzsäure Tetrachlorchinon vom Schmelzp. 292° (während *Gräbe*[1] 290° gefunden hatte), und schließlich gelang ihnen[2] die Synthese des Tetrabromdimethylaminothiazons aus dem nach *Bernthsen*[3] Angaben aus Methylenblau und Silberoxyd erhaltenen Methylenviolett durch Bromierung mit Hilfe von Kaliumbromat und Bromwasserstoffsäure im Rohr. Die Identität der Körper (des direkt und des synthetisch erhaltenen Tetrabrommethylenvioletts) wurde analytisch und spektroskopisch festgestellt.

Auf diesem Wege war zum erstenmal ein Schwefelfarbstoff in seiner Konstitution genau bestimmt und die bisherige Annahme eines Thiazinringes in diesen einfachen blauen Schwefelfarbstoffen zur Gewißheit geworden.

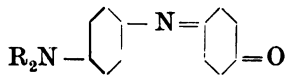
Es wurde nun noch der Einwurf gemacht, daß das Immedialreinblau erst durch die intensive Bromierung in ein Thiazinderivat umgewandelt werde, und also vorher als Schwefelfarbstoff vielleicht anders konstituiert sei. Versuche in dieser Richtung wurden von *A. Binz* und *Dessauer*[4] unternommen; eine Beweiskraft kommt ihnen jedoch nicht zu. *Binz* ging von der Voraussetzung aus, daß der Schwefelfarbstoff aus der Immedialreinblaubase und jener aus dem Methylenviolett (bzw. aus seiner Muttersubstanz, der zugehörigen Indophenolthiosulfosäure) sich dann ähnlich verhalten müßten, wenn das Immedialreinblau als fertiger Farbstoff ebenfalls einen Thiazinring enthält.



(Methylenviolett)



(Ausgangsmaterial für blaue Schwefelfarbstoffe der *Bad. Anilin- u. Sodafabrik*)



(Indophenol für Immedialreinblau)

Laut zweier versagter Patentanmeldungen[5] der *Bad. Anilin- und Sodafabrik* werden diese Indophenolthiosulfosäuren bzw. das in der Schmelze zunächst entstehende Methylenviolett[6] (siehe S. 54) bei Temperaturen unter 140° in wässeriger (1. Anmeldung) oder alkoholischer (2. Anmeldung) Lösung mit Tetrasulfid erhitzt, und man erhält blaue Schwefelfarb-

[1] Annalen **263**, 19.
[2] Ber. **37**, 3032.
[3] Annalen **230**, 170.
[4] Chem. Industr. **1906**, 295.
[5] B. 28 701 vom 23. Februar 1901 und B. 30 050 vom 18. September 1901.
[6] Siehe D. R. P. 135 563 und 153 361.

stoffe[1], die nach Ausgangsmaterial und Bildungsweise identisch sein müßten mit Immedialreinblau. *Binz* verglich demnach 1. das über die Bisulfitverbindung gereinigte Immedialreinblau, 2. den blauen aus dem Methylenviolett bzw. seiner Indophenolthiosulfosäure erhaltenen Schwefelfarbstoff, 3. noch einen blauen Schwefelfarbstoff, der aus einem durch Einwirkung von Chlorschwefel erhaltenen Zwischenprodukt des Methylenvioletts[2] erhalten wird. Letzterer kommt für vorliegenden Zweck nicht in Betracht[3]. Mangels anderer diagnostischer Reaktionen auf Schwefelfarbstoffe wurde die *Ullmann*sche Alkylierungsmethode verwendet, deren Prinzip in der Anwendung von Dimethylsulfat[4] als Alkylierungsmittel, in vorliegendem Falle für Phenole und Thiophenole[5] besteht. Je 3 g des Farbstoffes wurden in 16 ccm kalter 9proz. Natronlauge mit 3 bis 5 g pulverförmigem Natriumhydrosulfit versetzt und die so erhaltene Leukoverbindung mit etwa 8 ccm Dimethylsulfat geschüttelt. Die Eigenschaften der so erhaltenen alkylierten Leukoverbindungen der beiden Farbstoffe differieren nur unwesentlich: beide sind gelbe, in Natronlauge allerdings in verschiedenen Mengen lösliche Flocken, die an der Luft oxydierbar sind. Bei der Oxydation kommt man zu Körpern von verschiedenen Eigenschaften: das alkylierte Immedialreinblau ist in Wasser fast unlöslich und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, der alkylierte Methylenviolettfarbstoff löst sich in Wasser vollkommen auf, ebenso in konzentrierter Schwefelsäure, jedoch mit blauer Farbe. Die beiden Farbstoffe verhalten sich übrigens auch in nicht alkyliertem Zustande verschieden voneinander, wenn man in ihre alkalische und schwefelalkalische Lösung Luft einleitet[6]. Dieses unterschiedliche Verhalten ist unseres Erachtens kein Beweis dafür, daß sich der Thiazinring des Immedialreinblaus erst während der Halogenisierung bilden sollte, wohl aber ein Beweis dafür, daß kleine, jedoch zuweilen recht wichtige Unterschiede in der Schmelzmethode (Verwendung von Na_2S_4 für den Methylenviolettfarbstoff, von Na_2S_3 für Immedialreinblau) geeignet sind, die Natur oder Zahl der alkylierbaren Seitenketten zu beeinflussen und damit die Löslichkeit des Endproduktes zu verändern. Besitzt z. B. die Leukoverbindung des alkylierten Immedialreinblaus eine schwer alkylierbare Sulfhydrylgruppe (auch die dialkylierte Leukoverbindung des Immedialschwarz hat nach der Analyse noch eine intakte SH-Gruppe[7]), so wird bei der folgenden Oxydation zum alkylierten Immedialreinblaufarbstoff aus zwei Molekülen das unlösliche Di-

[1] Genau geschildert in F. P. 308 577.

[2] D. R. P. 141 358.

[3] Durch die Alkylierung dieses Farbstoffes gelangt man außerdem zu Resultaten, die für die Konstitutionsfrage der Schwefelfarbstoffe wenig Interesse besitzen (siehe die Originalarbeit).

[4] Dargestellt z. B. nach D. R. P. 193 830.

[5] Siehe auch Alkylierungsprodukte der Schwefelfarbstoffe S. 85 und D. R. P. 131 758, 134 962, 134 176 und 134 177.

[6] Zeitschr. f. Farb.- u. Text.-Ind. **1905**, 214; *H. Lüttringhaus:* Mitteil. a. d. Lab. d. *Bad. Anilin- und Sodafabrik.*

[7] D. R. P. 131 758.

sulfid entstehen, und in der Tat ist der so erhaltene Farbstoff wasserunlöslich. Es ist ferner auch nicht der Grund einzusehen, warum der fertig gebildete Thiazinring des Methylenvioletts erhalten bleiben soll, während der nachgewiesenermaßen primär in der Schmelze gebildete Thiazinring des Immedialreinblaus zerstört werden sollte[1]. Die *Binz*schen Versuche sind ein Beweis für die Unmöglichkeit, zwei verschieden gereinigte Schwefelfarbstoffe von verschiedener Herkunft überhaupt vergleichen zu können. Die Versuche hätten dann Beweiskraft, wenn die verschiedenen Ausgangsmaterialien mit demselben Polysulfid, bei derselben Temperatur in ein- und demselben Ölbad verschmolzen und dann nach denselben Methoden aufgearbeitet worden wären.

In welch hohem Maße die Schwefelungsbedingungen die Eigenschaften des entstandenen Farbstoffes zu beeinflussen vermögen, zeigt sich besonders deutlich bei der Polysulfidschmelze des Indophenols aus β-Naphthol plus p-Aminodialkylanilin[2]

$$O{=}C_{10}H_6{=}N{-}\langle\_\_\rangle{-}NR_2$$

Der Farbstoff entsteht durch wenig intensive Schwefelung (8 bis 10 Stunden bei 115°), wobei das gleich anfangs ölig ausgeschiedene Leukoindophenolnatrium, ohne in Lösung zu gehen, unter Schwefelwasserstoffentwicklung reagiert. Der Farbstoff besitzt noch zum Teil die Eigenschaften eines Indophenols, ist also z. B. durch Säuren spaltbar, ebenso sind die mit ihm erhaltenen Färbungen völlig unbeständig gegen Mineralsäuren, widerstandsfähig jedoch gegen organische Säuren; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich im Gegensatz zu fast allen Schwefelfarbstoffen nur unter Braunfärbung und Zersetzung. Während ähnlich konstituierte Ausgangsmaterialien, normal geschwefelt, blaue[3] oder schwarze[4], Thiazinringe enthaltende Schwefelfarbstoffe geben, scheint es, als würde dieser Farbstoff seine färbenden Eigenschaften noch dem Indophenol als Chromophor verdanken. Sein Charakter als Zwischenglied zwischen Indophenol und Schwefelfarbstoff zeigt sich jedoch vor allem in seiner Eigenschaft, aus Benzol (in kleinen kupferglänzenden Prismen) krystallisierbar und sogar in Äther löslich zu sein. Trotzdem färbt er ungebeizte Baumwolle. Das Immedialreinblau hingegen löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unzersetzt mit blauer Farbe, in organischen Lösungsmitteln ist es kaum löslich und liefert säurebeständige Färbungen. Ein Zwischending zwischen Indophenol und Schwefelfarbstoff, das dieser *Ris*sche Farbstoff offenbar darstellt, dürfte auch das leider nicht näher untersuchte grüne Harz sein, das sich gleich zu Beginn der Immedialreinblauschmelze ausscheidet, um nachher wieder in Lösung zu gehen (S. 55).

Hypothetisch könnte man sich demnach den Weg vom Indophenol zum Schwefelfarbstoff vorstellen wie folgt:

[1] D. R. P. 135 563.
[2] D. R. P. 179 839, *Chr. Ris*, Düsseldorf.
[3] Immedialreinblau, D. R. P. 134 947.
[4] D. R. P. 131 999.

Indophenol.

↓

*Ris*scher Farbstoff D. R. P. 179 839 und grünes Harz der Immedialreinblauschmelze.

↓

Immedialreinblau.

↓

Die blauen bis blaugrünen Schwefelfarbstoffe aus geschwefelten Chinonen und Dialkyl-p-phenylendiamin, D. R. P. 167 012ff. (alkalische Endverkochung).

↓

Die sodalöslichen Zwischenprodukte der Schwefelfarbstoffe aus p-Diaminpolythiosulfosäuren mit Diaminen usw. D. R. P. 120 560ff.

↓

Die sodaunlöslichen blauen Schwefelfarbstoffe derselben Abstammung (saure Endverkochung).

Schließlich würden sich in dieser Kette als letzte Glieder der Schwefelung von Körpern, die chinoide Bindungen einzugehen vermögen, anschließen:

Die blauen Polysulfidschwefelfarbstoffe.

↓

Die sodalöslichen schwarzen Vidalfarbstoffe.

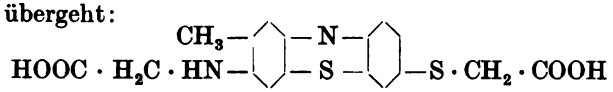
↓

Die schwarzen Schwefelfarbstoffe.

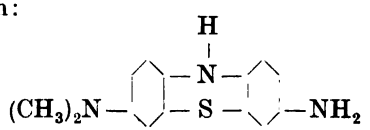
Tatsächlich stellte *Möhlau* fest[1], daß die drei Schwefelfarbstoffe aus Dinitrooxydiphenylamin[2] (schwarz), Aminooxydiphenylamin[3] (blau) und Dimethylaminooxydiphenylamin[4] (reinblau) in derselben Reihenfolge eine Abnahme ihres Schwefelgehaltes im Verhältnis 50:30:20 zeigen. Die Schwefelung eines organischen Körpers wäre demnach vergleichbar mit einem Vorgang, der unter stetiger Aufnahme derselben Substanz (hier Schwefel) zur Bildung einer kontinuierlichen Reihe von Produkten bis zum Endprodukte führt. Ein solcher Vorgang ist z. B. die Nitrierung der Baumwolle[5]. Ebenso wie die Nitrocellulose verschiedener Darstellung je nach der Stärke der Säuren und der Intensität ihrer Einwirkung eine kontinuierliche Reihe von Stickstoffverbindungen darstellt, deren Stickstoffgehalt stufenförmig (unter Bildung verschieden gearteter Produkte) steigt, ebenso scheint die Schwefelung organischer Substanz zwecks Darstellung von Schwefelfarbstoffen nur in den Endprodukten zu annähernd gleichartig zusammengesetzten Körpern zu führen, während die Zwischenglieder (die als solche zuweilen faßbar sind) wechselnde Zusammensetzung zeigen.

[1] 79. Versamml. deutscher Naturforscher u. Ärzte, Dresden, September 1907.
[2] D. R. P. 103 861.
[3] D. R. P. 116 337.
[4] D. R. P. 134 947.
[5] *Zacharias:* Zeitschr. f. Farben-Ind. **2**, 233; Chem. Centralbl. **1903**, II, 269.

Auf demselben Wege, nämlich von leicht rein erhaltbaren Derivaten der immedialblauähnlichen Schwefelfarbstoffe ausgehend, untersuchte neuerdings *G. H. Frank*[1] die Einwirkungsprodukte von Chloressigsäure auf eine Anzahl von blauen Schwefelfarbstoffen. Er erhielt leicht zu reinigende lösliche Glycinderivate, die analysiert wurden. So soll das Immedialindon (S. 419 Nr. 291) ein Dicarboxylderivat $C_{17}H_{14}O_4N_2S_2$ geben, das reduziert in die Leukoverbindung übergeht:

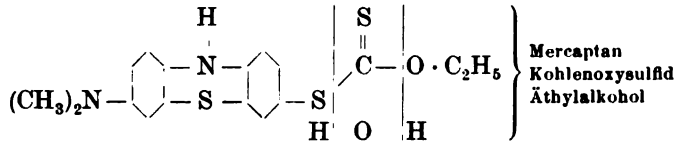


Mit den dem Immedialreinblau und Immedialindon ähnlichen Farbstoffen ist, im Grunde genommen, das Untersuchungsmaterial für theoretische Arbeiten erschöpft, da die anderen blauen Schwefelfarbstoffe (die schwarzen kommen überhaupt nicht in Frage) keine krystallisierten Derivate geben. Insbesondere sind die Schwefelfarbstoffe aus nicht alkylierten Aminooxydiphenylaminderivaten für diese Untersuchungen unverwendbar, da sie ihrer freien Aminogruppe wegen noch mehr Anlaß zur Bildung komplizierter verketteter schwefelhaltiger Abkömmlinge geben als die aus alkylierten Aminodiphenylaminderivaten. *Gnehm* und *Schröter*[2] versuchten daher, zunächst erfolglos, die Synthese der Schwefelfarbstoffe auf dem Wege der Einführung von schwefelhaltigen Resten in Methylenblaukörper bekannter Konstitution. Der Weg sollte vom Aminothiazin über dessen Diazoverbindung durch Behandlung der letzteren mit Xantogenaten[3], Thiocarbonaten[4] oder Cuprotriumthiosulfat[5] zum geschwefelten Thiazin, also zum mutmaßlichen Schwefelfarbstoff führen. Die Resultate entsprachen zunächst nicht den Erwartungen; erst die später von *Gnehm* und *Kaufler*[6] wieder aufgenommenen Untersuchungen brachten einigen Erfolg. Unter Benutzung *Kehrmann*scher Vorschriften[7] suchten sie durch Erhitzen von Methylenblau mit Ammoniak im Rohr Aminogruppen anzulagern, erhielten jedoch statt eines amidierten Methylenblaus, dadurch, daß eine Dimethylamingruppe eliminiert wurde, Dimethylleukothionolin:



Die Diazoverbindung dieses Körpers wurde nach *Leuckardt*[8] (siehe Organische Ausgangsmaterialien, Darstellung der Thiophenole) mit Xanthogenat versetzt und die Xanthogenverbindung mit 80proz. Schwefelsäure zerlegt:

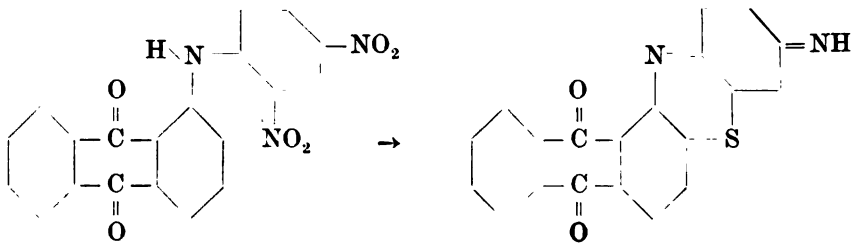
[1] Proc. Chem. Soc. **1910**, 218.
[2] Journ. f. prakt. Chemie **73**, 1 bis 20; *W. Schröter:* Inaug.-Dissert. 1905.
[3] Journ. f. prakt. Chemie **41**, 179.
[4] Gazz. chim. ital. **21**, 213.
[5] Ber. **34**, 3968.
[6] Ber. **39**, 1016 bis 1020.
[7] Annalen **322**, 1; Ber. **33**, 3294.
[8] Journ. f. prakt. Chemie **41**, 179; siehe auch *Friedländer* und *Mauthner:* Zeitschr. f. Farben-Ind. **3**, 333.



Das Endprodukt war ein blauschwarzes, nicht reinigbares Pulver, das die Eigenschaften eines Schwefelfarbstoffes besaß: amorphe Struktur und Löslichkeit in Schwefelnatrium zu einer farblosen Leukoverbindung; aus dieser Lösung wurde Baumwolle direkt in graublauen waschechten Tönen angefärbt. Qualitativ erscheint demnach der Nachweis gelungen, daß ein Thiazin durch Einführung einer Sulfhydrylgruppe in einen direkt auf Baumwolle ziehenden schwefelfarbstoffähnlichen Farbstoff verwandelt werden kann.

Von einem nitrierten Thiazinfarbstoff (Methylengrün[1]) ausgehend, verliefen dieselben Versuche, zu einem Schwefelfarbstoff zu gelangen, erfolglos[2].

Schließlich sei ein kompliziertes Thiazinderivat erwähnt, das ein Schwefelfarbstoff ist und von *E. Laube* und *J. Libkind*[3] durch Erhitzen des Kondensationsproduktes aus 1-Aminoanthrachinon und 1 : 2 : 4-Chlordinitrobenzol mit Polysulfid erhalten wurde (2-Aminoanthrachinon reagiert schwieriger):



Die Analysen stimmen auf diese Formel, so daß demnach (siehe Immedialschwarz) die Polysulfidschmelze Reduktion der Dinitroverbindung, Ammoniakabspaltung und Schwefeleintritt bewirkt. Weitere Belege als die Analysenzahlen sind nicht angegeben. Der sich vom 1-Aminoanthrachinon ableitende Schwefelfarbstoff färbt grün, jener vom 2-Aminoanthrachinon braun, Reaktion und Bindung des Schwefels verlaufen demnach im zweiten Falle anders.

γ) *Die Vidalschen Untersuchungen.*

Nicht ohne Absicht wurden diese nicht an den Anfang dieses Kapitels gestellt — wie es einer chronologischen Anordnung entsprochen hätte — da es zweckmäßig erschien, zunächst über das einigermaßen sichere Material zu berichten.

Die ersten theoretischen Erörterungen *Vidals* stammen aus dem Jahre 1896[4]. Ihnen reihen sich die Veröffentlichungen im Moniteur scientifique

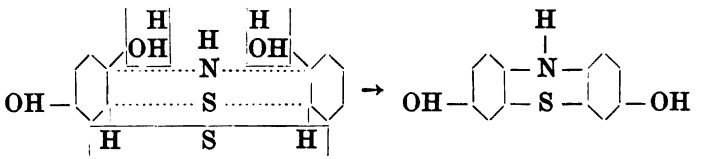
---

[1] D. R. P. 38 979 und Ber. **39**, 1020; *Schultz-Julius:* Tabellen **1902**, Nr. 589.
[2] Journ. f. prakt. Chemie **76**, 401; vgl. **73**, 18.
[3] Ber. **43**, 1730.
[4] D. R. P. 99 039.

der Jahre 1897[1] und 1903[2] an, ferner finden sich in mehreren Patenten[3] zuweilen Angeben theoretischen Inhaltes.

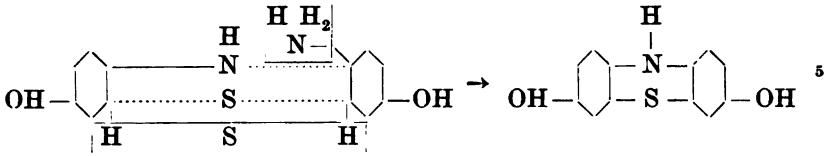
Erhitzt man Hydrochinon, Schwefel und Ammoniak[4], so erhält man neben H_2O und H_2S Leukothionol:

(I)



p-Aminophenol, mit Schwefel allein erhitzt, gibt wenig Leukothionol neben H_2S, NH_3 und viel schwarzem Farbstoff.

(II)



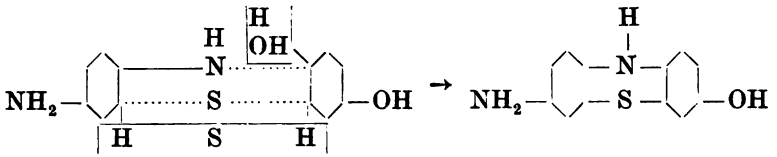
[5]

p-Aminophenol mit Schwefel und Ammoniak gibt ausschließlich schwarzen Farbstoff[6] (III).

Gleiche Teile p-Aminophenol und Hydrochinon, in molekularen Mengen mit Schwefel erhitzt, geben neben H_2O und H_2S quantitativ Leukothionol (IV).

Gleiche Teile Hydrochinon und p-Phenylendiamin, molekular mit Schwefel erhitzt, geben H_2O, H_2S und Leukothionolin:

(V)



Dieses Thionolin, mit Schwefel weiter erhitzt, gibt ausschließlich schwarzen Farbstoff (VI).

Niemals reagieren bei Anwendung eines Gemenges von p-Phenylendiamin und p-Aminophenol: Phenylendiamin mit Phenylendiamin oder Aminophenol mit Aminophenol in ähnlich einfachem Sinne, sondern stets Phenylendiamin mit Aminophenol unter Bildung von Leukothionolin. Niemals reagiert Hydrochinon mit Schwefel allein oder mit Ammoniak allein, es treten stets Imidgruppen und Schwefel vereint ein.

---

[1] Mon. scient. **11**, II, 655 bis 657; Chem. Centralbl. **1897**, II, 748.

[2] Rev. gén. de mat. col. **1902**, 84; Mon. scient. **17**, 427 bis 430; **19**, 25; Chem. Centralbl. **1903**, II, 266.

[3] D. R. P. 84 632, 99 039, 103 301, 111 385 u. a., besonders aber in E. P. 13093/96.

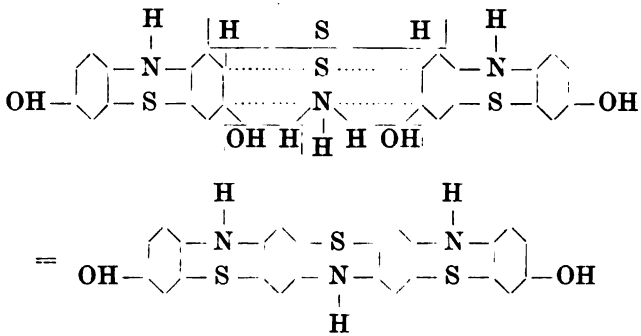
[4] *Willgerodt:* Ber. **20**, 2470.

[5] Siehe D. R. P. 122 854, Beispiel 4; ferner S. 76.

[6] D. R. P. 111 385, Beispiel 5.

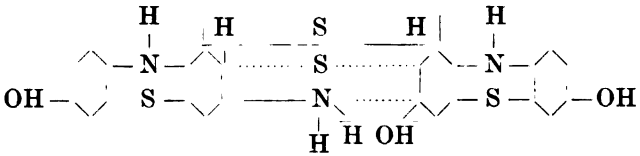
Bis hierher sind alle Angaben durch Versuche gestützt und bewiesen. Das erhaltene Leukothionol bzw. Leukothionolin wurde von *Vidal*, wenn auch nur auf qualitativem Wege[1], mit dem von *Bernthsen*[2] auf anderem Wege gewonnenen Körpern identifiziert. *Vidal* erklärt nun die zwei Tatsachen, die zu (II) und (III) führen, wie folgt: Das beim Erhitzen von p-Aminophenol mit Schwefel freiwerdende Ammoniak reagiert zugleich mit überschüssigem Schwefel weiter auf fertig gebildetes Leukothionol unter Bildung von schwarzem Farbstoff: p-Dioxytetraphentrithiazin.

(VII)



Es entsteht demnach hauptsächlich (VII) neben wenig (II). Verwendet man hingegen gleiche Teile p-Aminophenol und Hydrochinon, so erhält man quantitativ (II), weil zunächst p-Aminophenol mit Schwefel unter Bildung von (II) (Leukothionol) reagiert; das abgespaltene Ammoniak verwandelt aber hier mit überschüssigem Schwefel Hydrochinon nach (I) ebenfalls in Leukothionol. p-Phenylendiamin und p-Aminophenol reagieren wie (V) mit Schwefel unter Thionolinbildung und Abspaltung von H_2S und HN_3, Thionolin gibt aber mit überschüssigem Schwefel ebenfalls Dioxytetraphentrithiazin, den schwarzen Farbstoff:

(VIII)

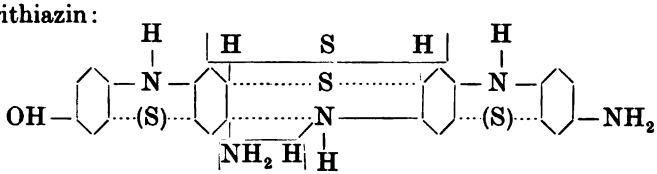


Dieses Dioxytetraphentrithiazin ist nach *Vidal* die Formel des Vidalschwarz und nach seinen Folgerungen sollen alle schwarzen Schwefelfarbstoffe ähnlich konstituiert sein. Man gelangt nämlich zu „ähnlichen" schwarzen Farbstoffen (identifiziert sind die Körper in keinem Falle), wenn man die Diphenylamine bzw. Thiodiphenylamine nicht erst aufbaut, sondern von fertig gebildeten Körpern ausgeht. Erhitzt man je 1 Mol. p-Oxyaminodiphenylamin oder p-Oxyaminothiodiphenylamin plus p-Diaminodiphenylamin oder p-Diaminothiodiphenylamin mit der entsprechenden Menge Schwefel

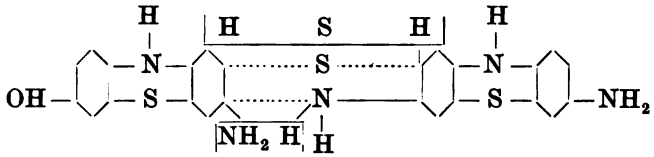
[1] D. R. P. 103 301.
[2] Annalen **230**, 189.

ungefähr 8 Stunden auf 240°, so erhält man ein und dasselbe p-Oxy-p'-amino-tetraphentrithiazin:

(IX)



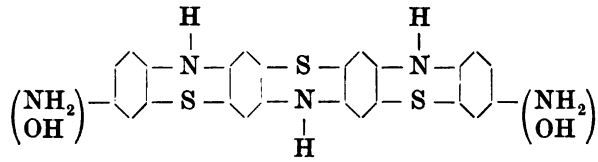
(X)



Die Körper sind in Wasser unlöslich, in Soda oder Ätzalkalien je nach ihrem Gehalte an Oxygruppen mehr oder weniger leicht löslich[1] und zwar mit verschiedenen meist bläulichen oder violetten Tönen, in Schwefelnatrium jedoch mit charakteristisch flaschengrüner Färbung, die auf der Faser, mit Luft oder besser mit Bichromat oxydiert, in Schwarz übergeht. Häufig lösen sich die Farbstoffe in konzentrierter Schwefelsäure und besitzen untereinander analoge färberische Eigenschaften.

Aber: ...„es ist zu bemerken[2], daß die beiden erhaltenen Körper in ihren physikalischen und tinktoriellen Eigenschaften etwas voneinander verschieden sind [(X) ist mehr schwammförmig, (IX) mehr pulverförmig], auch die Ausfärbungen weisen bei genauer Betrachtung kleine Unterschiede auf." Da die Farbstoffmoleküle jedenfalls schwefelhaltige Seitenketten besitzen dürften, ist demnach anzunehmen, daß diese der Zahl oder ihrer Natur nach in den beiden Körpern (IX) und (X) verschieden sind. Ebenso erhält *Vidal*[1] ein Dioxytetraphentrithiazin, das der Entstehung nach identisch sein müßte mit (VII), aus p-Dioxythiodiphenylamin mit Schwefel und Ammoniak nach (I), ferner p-Diamino- oder p-Aminooxytetraphentrithiazin nach Beispiel 4 des Patentes aus p-Oxyaminothiodiphenylamin oder aus p-Oxyaminodiphenylamin oder aus p-Aminophenol mit Ammoniak und Schwefel usf.

Der Kern der *Vidal*schen Anschauungen dürfte jedenfalls klar ersichtlich sein: p-Amino- oder Oxybenzole, für sich oder gemengt, oder als schon kondensierte Diphenylamine oder Thiodiphenylamine, vereinigen sich, mit Schwefel allein oder mit Schwefel und Ammoniak erhitzt (je nach dem Stickstoffgehalt des Moleküls), zu untereinander ähnlichen siebenkernigen Kondensationsprodukten vom Typ der Tetraphentrithiazine:

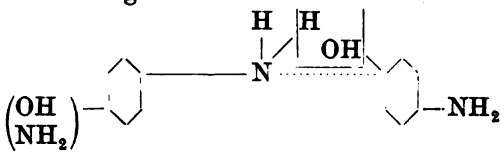


[1] D. R. P. 111 385, Beispiel 1.

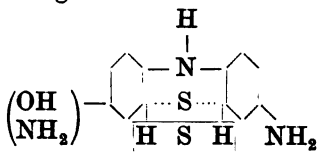
[2] D. R. P. 99 039; vgl. auch die Auraminbildung aus Diphenylmethanderivaten, D. R. P. 53 614 u. a.

Diese Tetraphentrithiazine sind Farbstoffe. Der fortschreitende Vorgang der Entwicklung über blaue zu schwarzen Farbstoffen wäre demnach nach *Vidal* folgender:

1. Diphenylaminbildung:

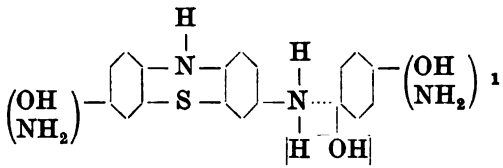


2. Thiodiphenylaminbildung:

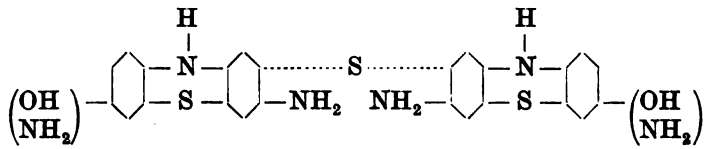


3. Kondensation:

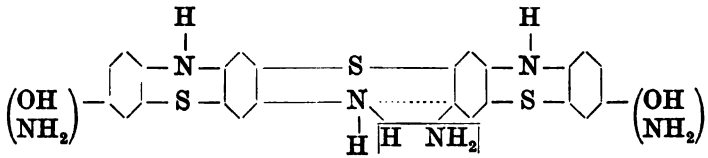
a) mit p-substituiertem Benzol zu Thiodiphenylaminderivaten:



b) mit gleichen oder ähnlichen Molekülen ohne Ammoniakentwicklung zu blauen Schwefelfarbstoffen:



c) mit gleichen oder ähnlichen Molekülen unter Ammoniakabspaltung zu schwarzen Schwefelfarbstoffen:

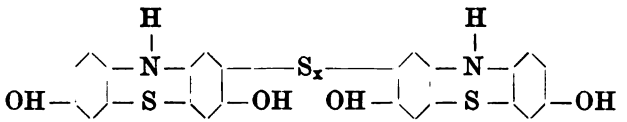


Es muß jedoch betont werden: Diese *Vidal*schen Formeln sind allgemeine Ausdrücke für die Kerngebilde, die den blauen bzw. schwarzen Schwefelfarbstoffen zugrunde liegen; sie berücksichtigen weder die jedem Farbstoff eigenen chinoiden Bindungen noch ist ersichtlich warum immer nur vier Benzolringe vereinigt werden; ebensowenig erklären sie die leichte

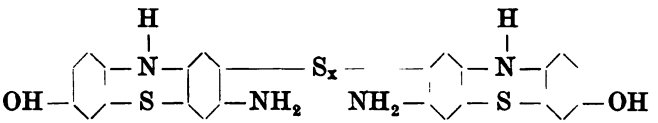
[1] *Kehrmann* und *W. Schaposchnikow:* Ber. **33**, 3291; *Schaposchnikow:* Chem. Centralbl. **1900**, II, 340.

Alkalilöslichkeit[1] bzw. die Unlöslichkeit der Schwefelfarbstoffe in Säuren usw.; immerhin wird die Auffassung folgender Tatsachen durch diese Formeln sehr wahrscheinlich gemacht:

Erhitzt man p-Dioxydiphenylamin mit Schwefel[2], so erhält man auch bei Temperaturen von 230 bis 240° nur blaue Farbstoffe, ebenso beim Erhitzen mit Polysulfid[3]; auf keine Weise läßt sich ohne Sprengung des Ringes ein Schwarz erzielen[4]. Erhitzt man jedoch p-Amino-p-oxydiphenylamin mit Schwefel oder Polysulfid, so resultiert zunächst ein blauer[5] Schwefelfarbstoff, der jedoch bei weiterem Erhitzen in einen schwarzen[6] übergeht. Dabei ist folgende, sehr wichtige Beobachtung gemacht worden[5]: Ab 160° entweicht Schwefelwasserstoff bis 180°; hier hört die Schwefelwasserstoffentwicklung auf und man muß unterbrechen, da sich sonst unter starker Ammoniakentwicklung der schwarze Farbstoff bildet. Diese Ammoniakabspaltung ist das Charakteristische bei der Schwarzbildung; zuweilen beobachtet man Ammoniakentwicklung, Temperaturerhöhung[7] und Änderung des Farbtones von Blau nach Schwarz, häufiger dürfte jedoch die Ammoniakabspaltung langsamer vor sich gehen, so daß man sie nicht beobachtet oder das Ammoniak[8] anderweitig gebunden wird. Man weiß, daß die wenigsten aller Patente diesbezügliche Angaben enthalten, und wo solche vorhanden sind, findet sich auch die Angabe über Ammoniakentwicklung[9]. Tatsächlich vermag nun ein Körper wie Dioxydiphenylamin mangels einer Aminogruppe kein Ammoniak abzuspalten. Die Verbindung mehrerer Moleküle Dioxythiodiphenylamin kann demnach nur durch Schwefel etwa in folgender Weise geschehen:

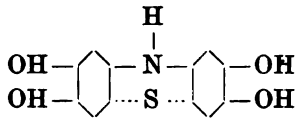


Diese Formel wäre demnach der allgemeine Ausdruck für blaue Schwefelfarbstoffe (siehe S. 53, *Haitingers* Phenol-o-disulfid plus p-Aminodimethylanilinthiosulfosäure)[10]. Aus dem primär gebildeten Aminooxythiodiphenylamin wird sich zunächst zwischen 160 und 180° der blaue Farbstoff



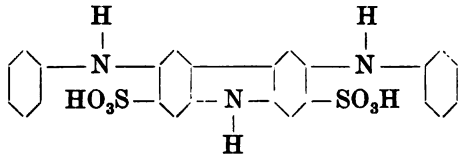
[1] Vgl. *Erdmann:* Annalen **362**, 152.
[2] D. R. P. 149 637.
[3] F. P. 338 761.
[4] Siehe auch D. R. P. 113 334.
[5] D. R. P. 116 337.
[6] F. P. 231 188.
[7] D. R. P. 144 119.
[8] D. R. P. 109 352 und 114 265.
[9] D. R. P. 113 334, 144 119, 136 016 und F. P. 296 810 u. a.
[10] D. R. P. 140 964.

bilden, der ab 180° unter Ammoniakabspaltung in den schwarzen Farbstoff übergeht (ähnlich wie sich Hydroacridine aus meta-amidierten Di- und Triphenylmethanderivaten bilden). Ebenso wie diese Fälle durch die *Vidal*schen Formeln ausgezeichnet erklärt werden, erklären diese auch, warum Di-p-di-m-tetraoxydiphenylamin (nach *Vidals* Angaben) weder einen blauen noch einen schwarzen Schwefelfarbstoff liefert, da die Schwefelung über die Bildung von einfachem Tetraoxythiodiphenylamin nicht hinausgehen kann:

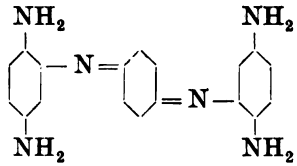


Daraus ergibt sich die weitere Folgerung: Die Substituenten üben nur insofern einen Einfluß auf die Farbstoffbildung aus, als ihre Stellung den Eintritt des Schwefels entweder verhindert oder begünstigt. Ist die Möglichkeit des Schwefeleintrittes gegeben, so sind die noch vorhandenen Substituenten für den Schwefelfarbstoff nur insofern von Belang, als sie seine Löslichkeitseigenschaften beeinflussen.

Auf die neueren Arbeiten von *Haas*[1] über die chlorechten grünen, blauen, violettblauen bis schwarzen Schwefelfarbstoffe aus Carbazolderivaten von folgendem Typ



näher einzugehen und einen Erklärungsversuch ihrer Entstehung im Sinne der *Vidal*schen Anschauungen zu geben, ist des verfügbaren Raumes wegen nicht möglich. Ebenso kann nur darauf hingewiesen werden, daß die Entstehung des schwarzen Schwefelfarbstoffes[2] aus Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen[3]



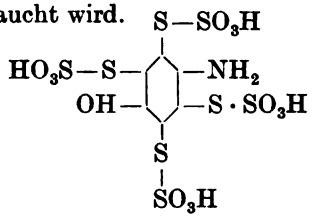
ebenfalls geeignet wäre, zur Konstitutionsaufklärung im *Vidal*schen Sinne beizutragen.

---

[1] E. P. 15 417/1908; Chem.-Ztg., **1909**, Rep. 15; vgl. F. P. 390 715 und Zusatz.
[2] D. R. P. 167 769.
[3] *Bandrowsky:* Ber. **27**, 480.

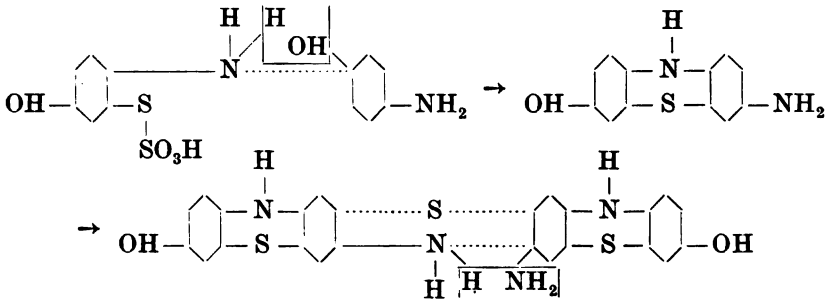
δ) Die schwarzen Schwefelfarbstoffe (Clayton- und Dinitrophenolschwarz).

Erhitzt man Nitrosophenol[1] mit Thiosulfaten in saurer Lösung, so erhält man schwarze Schwefelfarbstoffe[2]. Für diese Farbstoffbildung sind die besten Mengenverhältnisse: 1 Mol. Nitrosophenol auf 1 Mol. Thiosulfat; nimmt man jedoch einen Überschuß des letzteren, so erhält man die beständige Lösung eines Zwischenproduktes, das nach allem gelegentlich der Darstellung der synthetischen Schwefelfarbstoffe Gesagten eine Thiosulfosäure des p-Aminophenols ist. Hierfür spricht auch, daß bei richtig gewählten Bedingungen keine Schwefelabscheidung erfolgt und das Thiosulfat quantitativ zur Bildung von $S \cdot SO_3H$-Gruppen verbraucht wird.



(S. 44)

Kocht man diese Lösung für sich weiter, so erhält man einen wertlosen Baumwolle grau färbenden Farbstoff; kocht man jedoch nach Hinzufügen eines weiteren Moleküls Nitrosophenol, so erhält man den schwarzen Farbstoff, der auch, wie erwähnt, direkt erhaltbar ist, wenn man gleich anfangs molekulare Verhältnisse von p-Nitrosophenol und Thiosulfat wählt. In letzterem Falle wird die ihre Farbe von Karmoisinrot über Violett, Grünlichbraun bis Schwarz ändernde Flüssigkeit gekocht, bis die Schwefeldioxydentwicklung vorüber ist und dann durch Verdünnen, sowie teilweises Neutralisieren der Säure der Farbstoff abgeschieden. Da nun von *Bernthsen* nachgewiesen ist[3], daß sich aus salzsaurem Diphenylamin mit Thiosulfat Thiodiphenylamin bildet, so könnte man sich im Zusammenhang mit den *Vidal*schen Arbeiten vorstellen, daß sich zunächst über die Mono- oder Polythiosulfosäure des Aminooxydiphenylamins Leukothionolin bildet, das nach den *Vidal*schen Ausführungen weiter nach folgendem Schema reagiert:

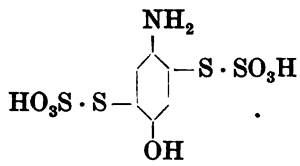


[1] Oder auch p-Aminophenol nach F. P. 288 475, da dessen salzsaures Salz mit Thiosulfat ebenfalls in einen schwarzen Farbstoff umgewandelt werden kann; allerdings bedarf es bei Verwendung von p-Aminophenol zur Farbstoffbildung eines Oxydationsmittels, z. B. Bichromat.

[2] D. R. P. 106 030, Claytonschwarz.

[3] Annalen **230**, 87.

Es müßte demnach ein Dioxytetraphentrithiazin entstehen; doch unterscheiden sich die beiden Farbstoffe Claytonschwarz und Vidalschwarz (letzteres entsteht aus Nitrosophenol durch Reduktion mit Na_2S bei 170 bis 175° und weiteres Erhitzen nach Hinzufügen von Schwefel[1]) in ihren Eigenschaften sehr wesentlich: Ersteres löst sich leicht mit kohlschwarzer Farbe in Alkalien und in Soda, in konzentrierter Schwefelsäure blau, färbt Baumwolle direkt schwarz; Vidalschwarz[2] löst sich in Alkalien und in Soda flaschengrün und bedarf einer Fixierung auf der Faser. In einem englischen Patent[3] der *Clayton Comp.* wird nun noch eine zweite Bildungsweise dieser Farbstoffe beschrieben. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in stark saurer Lösung auf verschiedene p-Benzolkörper (Nitrosoanilin, Chinonimide, Chlorimide, p-Aminophenol usw.) erhält man zunächst, als Zwischenkörper, Dimercaptane dieser Ausgangsmaterialien, die ihrerseits mit weiterem Ausgangsmaterial Dithiazine geben. Mit Dithiosulfosäuren, die reduziert in die Dimercaptane übergehen, erhält man dieselben Resultate[4]. Die Bildung des Claytonschwarz erfolgt demnach in derselben Art, wie auf S. 44 die Entstehung der Claytonfarbstoffe geschildert wurde: die erste Phase ist die Bildung der Di- oder Polythiosulfosäuren des Nitroso- bzw. Aminophenols,

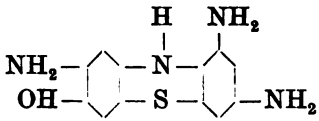


die in der zweiten Phase mit weiterem Nitrosophenol (= Aminophenol + Oxydationsmittel[5]) unter primärer Bildung von Körpern mit chinoiden Bindungen (vgl. die Farbenänderung der Lösung) reagiert und schließlich durch Verkochen in saurer Lösung in der dritten Phase in den Farbstoff übergeführt wird. Auch hier sind die Reaktionen der beiden ersten Phasen verständlich, besonders da das Zwischenprodukt abscheidbar ist; über den Gang der letzten Phase sind nur Vermutungen möglich, da überdies Nitrosophenol (ebenso auch Nitroso-o-Kresol), auch ohne Thiosulfat, demnach ohne irgend ein schwefelndes Mittel, in saurer Lösung gekocht, einen braunen direkt ziehenden Baumwollfarbstoff liefert, der sich dadurch auszeichnet, daß er am besten aus schwefelalkalischem Bade gefärbt wird[6].

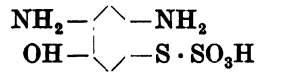
Derivate des p-Aminophenols, besonders das 1:3-Diamino-4-phenol, geben in der Polysulfidschmelze schwarze Schwefelfarbstoffe. Erhitzt man dieses Diaminophenol jedoch mit Schwefelnatrium und Schwefel[7] unter Ver-

[1] D. R. P. 90 369, identisch mit dem Farbstoff aus p-Aminophenol.
[2] D. R. P. 85 330.
[3] E. P. 22 460/98.
[4] E. P. 21 832/98, *Green & Meyenberg.*
[5] F. P. 288 465.
[6] D. R. P. 106 036.
[7] D. R. P. 117 921. — Siehe *H. Vetter:* Schwefelfarbstoffe aus 1, 2, 4-Dinitrophenol. Diss. Dresden 1910.

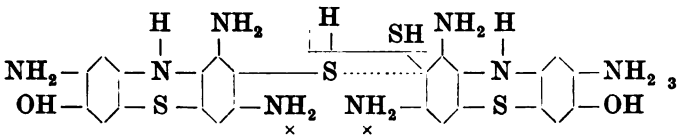
meidung jeden Überschusses an Schwefelalkalien (um das ausfallende Reaktionsprodukt vor weiteren Umsetzungen in schwefelalkalischer Lösung zu bewahren, also z. B. in dem Mengenverhältnis: 12,4 Base + 6,0 Na_2S[1] + 3,2 S) in wässeriger Lösung unterm Rückflußkühler, so erhält man eine Diaminoleukoverbindung vom Charakter des Leukothionolins (siehe S. 63) in Gestalt glänzender Blättchen. Durch Oxydation geht es leicht in das entsprechende Thionolin über, das mit Säuren violette, mit Alkalien blaue Salze gibt. Die Verbindung ist analysiert und hat höchstwahrscheinlich die Formel:



Sie unterscheidet sich demnach vom Leukothionolin[1] durch einen Mehrgehalt von zwei Aminogruppen. Durch anders geleitete Schwefelung[2], und zwar durch Erhitzen von Diaminophenol mit wässerigen Lösungen von Thiosulfat erhält man ein anderes Zwischenprodukt, einen in Alkali blau löslichen, Baumwolle blau färbenden Körper, der, offenbar über eine Thiosulfosäure, z. B.:



entstehend, schon ein höher geschwefeltes Produkt darstellt, da er Baumwolle aus kaltem alkalischen Bade anzufärben vermag, während das Diaminoleukothionolin keine Farbstoffnatur besitzt. Nach *Vidals* Anschauungen würde demnach ein Farbstoff folgender Konfiguration vorliegen:



Durch bloßes Erhitzen für sich oder mit indifferenten hochsiedenden Lösungsmitteln (wie z. B. mit Anilin, Kresol, Phenol usw.) auf 200° geht dieser blaue Farbstoff unter Ammoniakabspaltung in den schwarzen Schwefelfarbstoff über (Ringschluß bei ×).

In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse jedoch bei weitem komplizierter: Die eine NH_2-Gruppe, die das Diaminophenol gegenüber dem p-Aminophenol mehr besitzt, wird durch Bildung des Diaminoleukothionolins im Molekül verdoppelt, und es ergeben sich dadurch neue Möglichkeiten der Verkettung innerhalb der in größerer Zahl zusammentretenden einfachen Moleküle; ebenso, wie bei der zweiten Bildungsweise des Farbstoffes mittels Thiosulfat die entstehenden Mono- bis Trithiosulfosäuren des Diaminophenols einer größeren Zahl von Kondensationen fähig sind als die Mono- bis Tetrathiosulfosäuren des p-Aminophenols. Nicht berücksichtigt ist auch

[1] D. R. P. 103 301.

[2] D. R. P. 116 354.

[3] Siehe die Formel im Monit. scient. **59**, I, 430, Bleu et noir immédiat ou d'o-p-diamido-p-oxythiodiphénylamine.

der weitere Eintritt von S-haltigen Resten. So erklären sich die zahlreichen Abarten des Diamino- bzw. Dinitrophenolschwarz: das erste Diaminophenolschwarz von *Vidal*[1] ist in Schwefelnatrium blau löslich, oxydiert sich auf der Faser in Schwarz, und die Färbung schlägt mit Bichromat nach Rot um[2], während manche schwarze Schwefelfarbstoffe überhaupt keine Leukoverbindungen geben, demnach direkt schwarz auf die Faser gehen und in Lösung unbegrenzt haltbar sind, da sie durch den Luftsauerstoff nicht verändert werden[3]. Der obenbeschriebene Farbstoff aus Dinitrophenol und Thiosulfat[4] hat völlig andere Eigenschaften: er löst sich in Anilin und in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefschwarzer Farbe und ist säureecht. Der nach einem Patent der Firma *Sandoz*[5] aus Dinitrophenolnatrium beim Erhitzen mit Thiosulfatlösung unter Druck (durch Austritt je eines Moleküles NH_3 auf 2 Mol. Dinitrophenol) entstehende Farbstoff ist hingegen in Anilin und in konzentrierter Schwefelsäure völlig unlöslich usw. Es gibt, wie aus der tabellarischen Übersicht der Dinitrophenolfarbstoffe zu ersehen ist, wenig gleichartige Produkte, und wenn die Eigenschaften genauer angegegeben wären, würde man wohl kaum zwei völlig gleich lösliche und färbende Farbstoffe finden. Durch die verschiedenen Arbeitsmethoden: Erhitzen mit Polysulfid, Schwefel, Thiosulfat, im Überschuß oder in molekularen Mengen, bei normalem oder Überdruck usw., werden die Verkettungs- und Kondensationsmöglichkeiten so zahlreich (insbesondere, wenn man auch die Entstehung schwarzer Schwefelfarbstoffe aus Umwandlungsprodukten oder Gemengen[6] mit einbezieht), daß es verständlich erscheint, wie die verschiedenen oft geringfügigen, oft bedeutenden Differenzen in Löslichkeit, Färbbarkeit usw. zustande kommen.

Wir können jedenfalls drei in ihren Eigenschaften scharf unterschiedene Gruppen von schwarzen Schwefelfarbstoffen aufstellen:

1. Die Vidalfarbstoffe: flaschengrün löslich, müssen auf der Faser fixiert werden;

2. Clayton- und Dinitrophenol- bzw. Immedialschwarz: schwarz oder blau löslich, brauchen keine Nachbehandlung;

3. Echtschwarz aus Dinitronaphthalinen[7]: vollständig anders geartete Farbstoffe, die aus kaltem Bade färben und sich auch sonst kaum wie Schwefelfarbstoffe verhalten (S. 235).

Auch innerhalb dieser drei Gruppen tritt, wie wir gesehen haben, eine große Verschiedenheit des Verhaltens der einzelnen Glieder auf, so daß man sagen kann:

---

[1] D. R. P. 98 437; vgl. auch das Zwischenprodukt, das bei der Schwefelung von p-Aminophenol mit Chlorschwefel entsteht, D. R. P. 103 646.

[2] Der Farbstoff ist wertlos, dies geht schon aus der Entscheidung hervor, die seinerzeit dieses Verfahren gegenüber jenem des französischen Pat. 267 343 Zusatz zu 259 509 der Manufact. Lyonnaise (Cassella) nichtig erklärte.

[3] D. R. P. 169 856.

[4] D. R. P. 116 354.

[5] D. R. P. 136 016.

[6] D. R. P. 108 496, 115 003, 114 802, 122 826, 122 827 u. a.

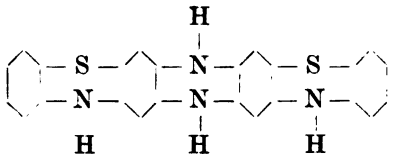
[7] D. R. P. 84 989, 88 847, siehe Patentübersicht, S. 386 Nr. 126, 127.

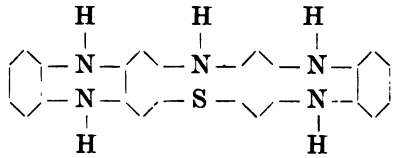
Die Konstitution der schwarzen Schwefelfarbstoffe ist nur insoweit aufgeklärt, als wir wissen, daß allen der Thiazinring zugrunde liegt. Im weiteren wird es auch in Zukunft nur möglich sein, von Fall zu Fall zu entscheiden, wie dieser oder jener schwarze Farbstoff durch Kondensation einzelner substituierter Thiazinmoleküle entsteht; eine Verallgemeinerung, daß man von der Konstitutionsaufklärung der Schwefelfarbstoffe (wie z. B. von jener der Triphenylmethanfarbstoffe) sprechen könnte, ist ausgeschlossen.

b) Andere Ringe des Schwefels.

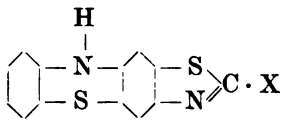
Die Schwierigkeit der Konstitutionsfragen auf dem Gebiete der Schwefelfarbstoffe liegt vor allem in der Vielseitigkeit, mit der der Schwefel in Verbindungen einzutreten vermag. Wenn, wie im vorstehenden gezeigt wurde, die wichtigste Ringbildung, in die der Schwefel bei der Entstehung der blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffe eintritt, der Thiazinring ist, so ist es doch theoretisch nicht ausgeschlossen, daß noch andere Kombinationen vorkommen können. Die wichtigsten davon sollen im folgenden erörtert werden.

Von vornherein liegt die Möglichkeit vor, daß nicht nur drei Thiazinringe miteinander zu verschmelzen vermögen in Form der *Vidal*schen Tetraphentrithiazine, sondern daß auch z. B. ein Phenazinring einen oder zwei Thiazinringe anzugliedern vermag, oder umgekehrt, daß sich an einen Thiazinring ein oder zwei Phenazinringe anschließen können:





Es scheint, als würden manche Azinfarbstoffe eine derartige Konfiguration besitzen[1]. Ebenso erscheint es nicht ausgeschlossen, daß der Thiazinring in Kombination mit dem Thiazolring



in manchen schwarzbraunen Schwefelfarbstoffen auftritt, wie sie aus gewissen Diphenylaminderivaten entstehen[2]. Die Bildung von Thianthrenringen[3], allein oder vereinigt mit Thiazinringen (siehe auch das Thiochinanthren[4] von

---

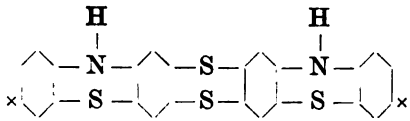
[1] F. P. 299 531 und das weiter verschmolzene Dimercaptan des D. R. P. 187 868 (S. 101).

[2] Vgl. D. R. P. 65 739.

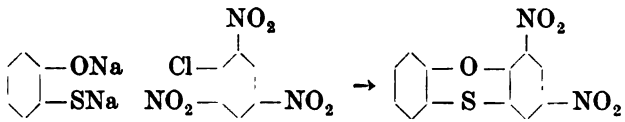
[3] *J. J. B. Deuß:* Ber. **41**, 2329. — Siehe auch S. 29 Fußnote 8.

[4] Ber. **42**, 1172.

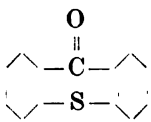
A. Edinger und *G. Treupel*[1]), demnach von Körpern, denen das Diphenylendisulfid[2] als Muttersubstanz zugrunde liegt,



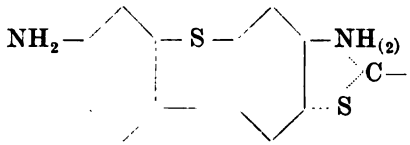
ist zwar in Schwefelfarbstoffen noch nicht nachgewiesen, ebensowenig wie die Bildung des Phenoxtinringes[3]



Doch ist ihrer einfachen Bildungsweise wegen die Möglichkeit, daß diese Ringgebilde vorkommen können, nicht ausgeschlossen. Die Bildung eines Thiopyronringes müssen wir hingegen in dem aus Diaminodiphenylmethan[4] entstehenden Schwefelfarbstoff mit Sicherheit annehmen



ferner in den sich von Fluorescein ableitenden Schwefelfarbstoffen von *Wichelhaus, Vieweg* u. a.[5] Den Thiobenzidinring[6]



allein oder in Verbindung mit Thiazolringen[7] muß man in den unter Benzidinzusatz dargestellten gelben Schwefelfarbstoffen annehmen, da das Benzidin, das zuweilen in Mengen von 100% des Ausgangsmaterials der Schwefelschmelze zugesetzt wird, selbst keinen Schwefelfarbstoff bildet und sich daher wohl nur in dieser Form oder als Kondensationsprodukt mit dem Ausgangsmaterial an dem Aufbau des Farbstoffmoleküls mitbeteiligen kann. Auf drei schwefelhaltige Ringgebilde ist in der Patentliteratur näher hingewiesen;

---

[1] Therapeut. Monatshefte, August 1908; ferner Ber. **33**, 3769 und **35**, 96, woselbst sich weitere Literaturangaben finden.

[2] Annalen **149**, 247; Ber. **29**, 435.

[3] Ber. **38**, 1411 und **39**, 1340; Chem. Centralbl. **1911**, 1594; D. R. P. 234 743.

[4] D. R. P. 205 216; Journ. f. prakt. Chemie **65**, 499; D. R. P. 65 739; siehe auch D. R. P. 228 756, 4-Nitrothioxanthon; ferner die Arbeiten von *H. Apitzsch, C. Kelber:* Ber. **43**, 1259, woselbst sich weitere Literaturangaben finden.

[5] Ber. **33**, 2570, ferner **32**, 1127; **40**, 126 und D. R. P. 52 139, 114 268, 220 628.

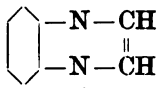
[6] D. R. P. 38 795.

[7] D. R. P. 78 162, 79 206, 79 207.

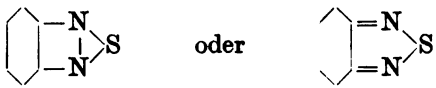
es sind dies die Piazthiole, die hypothetischen Acrithiole und die Thiazole.

Piazthiol.

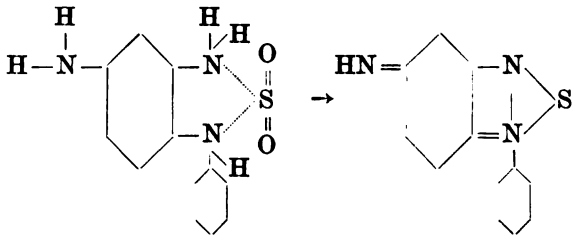
Ähnlich wie das Chromogen Chinoxalin aus o-Diaminen und Glyoxal entsteht[1],



bildet sich auch aus o-Diaminen und Schwefel Piazthiol:



Es wurde zuerst dargestellt von *Hinsberg*[2] durch Einwirkung von Schwefeldioxyd (ähnlich verhält sich auch selenige Säure) auf o-Diamine. Beim Einleiten des Gases in siedendes o-Phenylendiamin erhält man so chinoxalinartig riechende Krystalle dieses gegen Oxydationsmittel und Entschwefelung (z. B. mit Kupferpulver) äußerst beständigen Piazthiols, das jedoch durch Reduktion leicht unter Schwefelwasserstoffabspaltung in das o-Phenylendiamin rückverwandelt wird. Diese Eigenschaften veranlaßten *Ris*[3] zu der Annahme solcher Schwefelstickstoffbindungen auch in den Schwefelfarbstoffen; sie sollen sich vom Schwefelstickstoff ableiten, wodurch ihre Eigenschaften bedingt werden, während andere Chromophore die Färbung erzeugen können. Es gelang ihm, als Beweis für diese Annahme aus o-p-Diaminodiphenylamin mit Schwefeldioxyd einen schwarzen Schwefelfarbstoff zu erhalten, aus dem sich mit Reduktionsmitteln unter Schwefelwasserstoffentwicklung die Base leicht zurückgewinnen ließ[4].



Die Löslichkeit des Farbstoffes in Alkalien wäre nach *Ris* durch Addition an den Schwefel zu erklären.

Ausgehend von dieser Annahme versuchte *Ris* nun die Konstitution der schwarzen Schwefelfarbstoffe von diesem Gesichtspunkte aus zu erforschen[5].

---

[1] Ber. **24**, 1870; **25**, 604 und 2416.

[2] Ber. **22**, 862 und 2895; **23**, 1393; D. R. P. 49 191, *Bayer* 1889; siehe auch D. R. P. 34 472 von *Isaac Boas Boasson*, Lyon.

[3] D. R. P. 122 850, *Geigy*, Basel.

[4] Chem. Ind. **1904**, 36; Bull. soc. Mulhouse 1901.

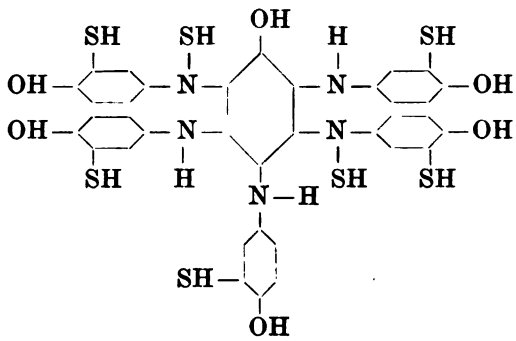
[5] Ber. **33**, 796.

Er ließ Schwefel bei 180 bis 190° auf ein Gemenge von p-Aminophenol und Oxyazobenzol (I) einwirken, und ferner auf p-Aminophenol allein[1] (II). Im ersteren Falle erhielt er unter lebhafter Anilin- und Ammoniak- aber ohne Schwefelwasserstoffentwicklung einen farblosen, nicht krystallisierenden Körper, dessen Analysenzahlen auf die Formel $C_{36}H_{31}N_5S_7O_6$ (I) stimmten, der demnach entstanden schien aus:

$$4\,C_6H_4\langle^{OH}_{NH_2} + 2\,C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH + 7\,S \text{ minus } (NH_3 \text{ und } C_6H_5-NH_2).$$

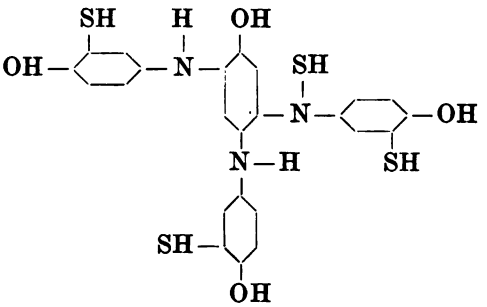
Im zweiten Falle (II) erhielt er (ähnlich wie *Vidal*, siehe S. 63) unter geringer Ammoniak- aber starker Schwefelwasserstoffentwicklung sehr viel schwarzen Farbstoff neben geringen Mengen eines farblosen Zwischenproduktes (*Vidal* erhielt sehr viel schwarzen Farbstoff neben wenig Leukothionol), das gereinigt und analysiert Zahlen ergab, die auf die Formel $C_{24}H_{21}N_3S_4O_4$ (II) schließen ließen (Leukothionol war der Analyse nach demnach nicht entstanden). Base II unterscheidet sich von Base I demnach um einen Mindergehalt von $C_{12}H_{10}N_2S_3O_2$ als Folge der geringeren Zahl verketteter Moleküle, ferner aber charakteristisch durch folgende Eigenschaften: Die saure Lösung beider Basen gibt mit Metallsalzen, salpetriger Säure und anderen nichtmetallischen Lösungsmitteln dunkle Niederschläge, von denen sich die der Base I in Alkalien schwarz, die der Base II blau lösen. Base I oxydiert sich ferner in alkalischer Lösung langsam bläulich grau, Base II jedoch schnell rein blau. Sie ähneln einander aber insofern, als beide sauer reduziert unter H_2S Entwicklung in Verbindungen übergehen, die, ohne Aussehen und Eigenschaften geändert zu haben, um zwei Schwefelatome ärmer sind, was durch die Analyse festgestellt wurde. Beide gehen ferner bei weiterem Schwefeln in schwarze Schwefelfarbstoffe über[2]. *Ris* glaubt nun auf Grund dieser Eigenschaften eine indulinähnliche Bildung, wie sie vom p-Dioxydiphenylamin über Indophenol-Anilidochinon-Azophenin zum Indulin führt[3] auch bei den schwarzen Schwefelfarbstoffen annehmen zu müssen und gibt auf Grund der Analysenzahlen den Basen die Formeln:

(I)

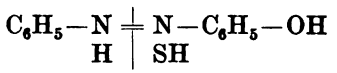


[1] Monit. scient. **1897**, 655.
[2] D. R. P. 122 826 und 122 827.
[3] *Witt:* Ber. **20**, 2659 und **21**, 676.

(II)

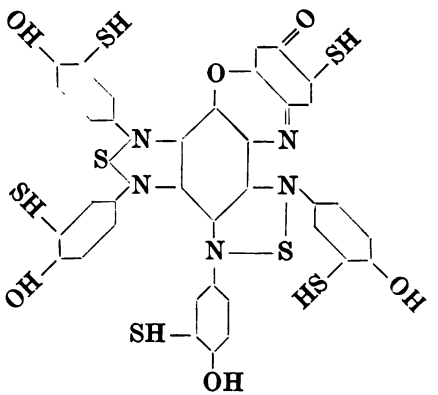


in denen der leichten Eliminierbarkeit des Schwefels durch Annahme der S—N-Bindung Rechnung getragen wird. Diese Bindungen sollen dadurch zustande kommen, daß sich SH_2 an die Azogruppen addiert,

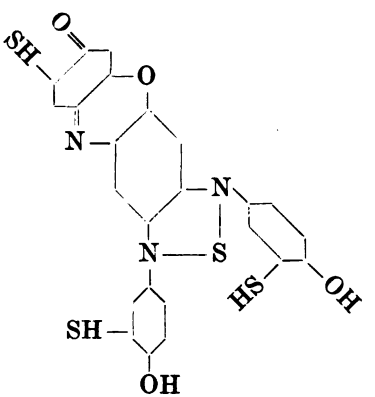


Anilin abgespalten und der schwefelhaltige Rest an den Chinonanilrest angelagert wird. Die schwarzen Schwefelfarbstoffe hätten dann folgende Formeln:

(Ia) aus (I)



(IIa) aus (II)



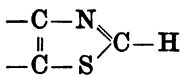
Sie enthalten, wie man sieht, den Piazthiolring, da sie ihrer Säureunlöslichkeit wegen keine Imidgruppen mehr besitzen können und bei der Reduktion ebenfalls, wenn auch langsamer, Schwefelwasserstoff entwickeln. Nach *Ris* sind alle schwarzen Schwefelfarbstoffe derartige Abkömmlinge des Schwefelstickstoffes, und durch Reduktion unter Schwefelwasserstoffentwicklung spaltbar. Im speziellen bedingt die Schwefelstickstoffgruppe die Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe insofern, als der so gebundene Schwefel in Berührung mit Na_2S : SNa bzw. SH bildet, wodurch der Farbstoff die Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe erhält.

Diese Formeln lassen sich leicht widerlegen, denn alle Gründe, die in den vorhergehenden Kapiteln für die Existenz des Thiazinringes in den blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen angeführt wurden, gelten hier auch. Es sprechen jedoch auch noch andere Momente gegen diese hypothetischen Annahmen: Oxazine, wie sie in obigen Farbstofformeln angenommen werden, sind in Schwefelfarbstoffen ausgeschlossen, da sie gar keine Verwandtschaft zur Baumwollfaser besitzen[1]; sie sind demnach in keinem einzigen Falle als Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe verwendet worden, ihre Bildung durch die Schwefelschmelze wurde nie beobachtet. Die zahlreichen OH-Gruppen müßten außerdem die Echtheit der entstehenden Farbstoffe sehr stark herabsetzen (die Schwefelfarbstoffe gehören aber zu den echtesten aller bekannten Farbstoffe) und die bewiesene Tatsache der Bildung von Disulfiden aus der Mercaptanform müßte fallengelassen werden, da die sterische Behinderung sehr häufig zu Nebenreaktionen führen würde; der Prozeß der Disulfid- bzw. Mercaptanbildung verläuft jedoch sehr glatt und einheitlich. Schließlich lassen sich aus denselben Zahlen die Formeln auch mit Annahme von Thiazinringen aufstellen, wodurch die Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe, insbesondere ihre Reduktionserscheinungen, viel besser erklärbar sind[2]. Von einer Wiedergabe dieser Formeln wird abesehen, da sie ebensowenig beweisbar sind, wie die von *Ris* aufgestellten[3].

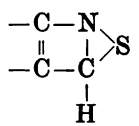
Ein weiteres hypothetisches schwefelhaltiges Ringsystem, das

Acrithiol,

nimmt *Ris* in den der Firma *Geigy* geschützten gelben Schwefelfarbstoffen aus m-Toluylendiamin und Phthalsäure[4] an. Das dem Thiazol



isomere Acrithiol



[1] *Friedländer:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 333; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1174.

[2] *Schultz, Beyschlag:* Ber. **42**, 743 und 753; vgl. *F. Pollak:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 233 und 253.

[3] Chem. Centralbl. **1902**, I, 285; vgl. *H. T. Bucherer:* Ber. **40**, 3412.

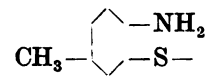
[4] D. R. P. 126 964.

(verhält sich zum Piazthiol wie Acridin zum Phenazin) soll in den gelben Schwefelfarbstoffen dieselbe Rolle spielen wie das Piazthiol in den schwarzen: der an Stickstoff gebundene Acrithiolschwefel ist labiler als die im Kern gebundenen Schwefelatome, er ist demnach nicht nur durch Reduktion leichter abspaltbar, sondern er soll auch befähigt sein, mit Schwefelnatrium polysulfidartige Verbindungen zu geben, die ungebeizte Baumwolle färben. So soll sich die Tatsache erklären, daß die freie Farbstoffsäure des gelben Farbstoffes, in Soda gelöst, kaum auf die Faser aufzieht, wohl aber sofort nach Hinzufügen geringer Mengen von Schwefelnatrium. Im folgenden Kapitel über Thiazole wird auf das Arithicol nochmals Bezug genommen werden.

Thiazole.

Die Bildung des Thiazolringes vollzieht sich, wie wir im Kapitel „Schwefelung organischer Substanzen" gesehen haben, dann besonders leicht, wenn die stickstoffhaltige Seitenkette eines Benzolderivates durch Kohlenstoffgruppen, Alkyl, Acetyl usw. substituiert ist[1], oder wenn aromatische Amine kohlenstoffhaltige Seitenketten im Kern enthalten — demnach, wenn man Homologe des Anilins der Schwefelung unterwirft. Die wichtigsten Literaturangaben über die Arbeiten von *Merz* und *Weith*, *K. A.* und *A. W. Hofmann* usw. wurden an anderer Stelle (S. 15ff.) schon gebracht.

Schwefelt man p-Toluidin bei 140° unter Zusatz von Bleiglätte, so tritt, wie bekannt (S. 17), der Schwefel in Orthostellung[2] zur Aminogruppe ein

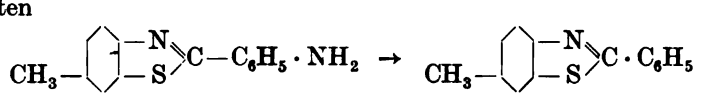


und es bildet sich Thio-p-toluidin[3]. Die Base ist leicht in Salzsäure löslich und hat den Schmelzp. 106°. Erhitzt man jedoch auf 175 bis 185°[4], so resultiert, besonders wenn man mit deme Vrhältnis von 2 Atomen Schwefel auf 1 Mol. p-Toluidin arbeitet[5] eine neue schwefelhaltige Base vom Schmelzp. 175°, die in Salzsäure schwer löslich ist. Diese Base ist es, deren Konstitution auch für jene zahlreicher gelber und brauner Schwefelfarbstoffe von Bedeutung ist.

Die Analysen dieses *Dahl*schen Körpers ergaben Zahlen, die auf die Formel $(C_7H_6N)_2S$ hinwiesen, während das Thio-p-toluidin die Formel $(C_7H_6NH_2)_2S$ besitzt. *Jacobson*[6], der auf Veranlassung der Firma *John Dawson* das von *Green*[7] entdeckte, seiner Zusammensetzung nach unbekannte Primulin untersuchte, behandelte dieses mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor und fand bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel des *Dahl*schen Körpers $(C_7H_6N)_2S$

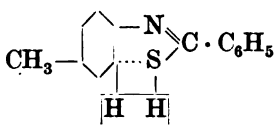
[1] Ber. **13**, 1223.
[2] Ber. **19**, 1074.
[3] D. R. P. 34 299.
[4] D. R. P. 35 790, *Dahl*; auch 47 102 und 53 938; über gemischte Thiokörper (Thiotolylanilin usw.) siehe *E. Meyer* u. a.
[5] E. P. 6319/1888, *Bayer*; Ber. **21**, Ref. 877 erwähnt schon die Base „Dithio-p-toluidin" ebenso wie ihre Sulfosäuren als substantive Baumwollfarbstoffe; allerdings wird mit erheblich größeren Schwefelmengen bei höherer Temperatur gearbeitet.
[6] Ber. **22**, 330.
[7] Journ. soc. chem. Ind. **1888**, 179.

stimmten. Die beiden Körper zeigten auch im übrigen übereinstimmende Eigenschaften, insbesondere die charakteristische Fluorescenz ihrer alkoholischen Lösungen. *Jacobson* gab dem Körper den Namen Dehydrothiotoluidin, weil er sich vom *Merz-Weith-Truhlař*schen Thiotoluidin durch den Mindergehalt von 4 Wasserstoffatomen unterschied. Zur Konstitutionsaufklärung fand er folgende Anhaltspunkte: a) die Hälfte des Stickstoffes ist diazotierbar[1], b) die Diazoverbindung gibt verkocht das Phenol $C_{14}H_{10}NS(OH)$, c) in diesem ist nur ein Wasserstoffatom (jenes vom Hydroxyl) mit Essigsäureanhydrid durch Acetyl ersetzbar, d) das zweite Stickstoff- und das Schwefelatom sind wasserstofffrei, ersteres scheint nitril-, letzteres sulfidartig gebunden zu sein, e) das Molekulargewicht entspricht der Formel C_{14}. *Gattermann*[2], der zu gleicher Zeit dieselbe Frage studierte, stellte noch das Vorhandensein einer Doppelbindung fest. Die Zusammenfassung der Resultate in einer Formel (siehe auch *Green*[3]) und die Einreihung des Dehydrothiotoluidins in die Klasse der *A. W. Hofmann*schen Thiazolabkömmlinge gelang *Gattermann* und *Pfitzinger*[4], indem sie durch Abspaltung der Aminogruppe das Dehydrothiotoluidin in das bekannte Benzenylaminotolylmercaptan überführten

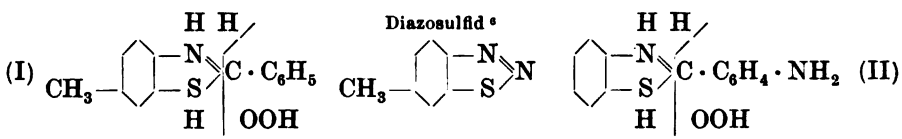


(S. 18)

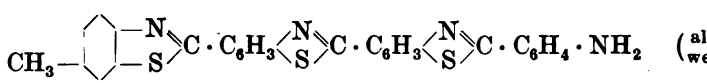
und dieses durch Oxydation des p-Thiobenztoluids synthetisierten[5].



In der Kalischmelze gespalten, gibt dieses entamidierte Dehydrothiotoluidin Benzoesäure und Aminothiokresol (I), das mit Nitrit in das haltbare Diazosulfid übergeht, während Dehydrothiotoluidin selbst p-Aminobenzoesäure gibt (II).

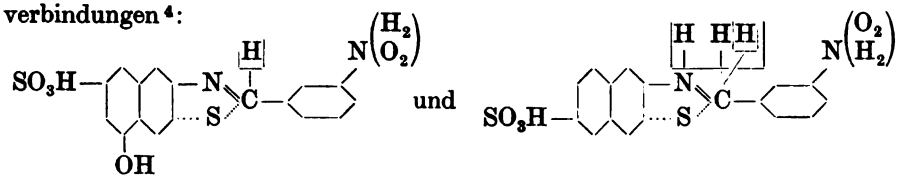


In derselben Abhandlung wiesen sie der Primulinbase, wenn auch der schwierigen Reinigungsmöglichkeit wegen nur auf Grund qualitativer Versuche, die Formel eines mehrfach verketteten Dehydrothiotoluidins zu:



[1] Ist schon im *Dahl*schen Patente 35 790 angegeben.
[2] Ber. **22**, 424.
[3] Ber. **22**, 968.
[4] Ber. **22**, 1063.
[5] *Gattermann* und *Neuberg:* Ber. **25**, 1081.
[6] Ber. **22**, 910.

Die Primulinbase entsteht aus p-Toluidin durch Erhitzen mit mehr als zwei Atomen Schwefel oder aus Dehydrothiotoluidin mit Schwefel[1]; sie ist weiterschwefelbar und gibt in der Polysulfidschmelze braune Schwefelfarbstoffe[2]. Der Bildung der Primulinbase liegt demnach ein ähnlicher Vorgang zugrunde, wie der Bildung der schwarzen aus den blauen Schwefelfarbstoffen[3]. Die Aufklärung der Konstitution dieser Körper ermöglichte späterhin die Synthese derartiger Thiazolkörper; für unsere Zwecke ist besonders interessant der mit Natriumpolysulfid erhaltene Ringschluß aus Benzyliden- bzw. Benzylverbindungen[4]:



Die Bildungsweisen der Dehydrothiotoluidine und Primuline, ebenso wie jene der gelben bis braunen, aus Basen vom Typ des Toluidins, Toluylendiamins usw. durch Erhitzen mit Schwefel allein erhaltenen Schwefelfarbstoffe, sind nun völlig identisch. Die Farbstoffe der beiden Gruppen gleichen sich auch im Aussehen, im Farbton, in der relativ geringen Lichtechtheit der Färbungen und in der Fähigkeit einzelner Vertreter der beiden Gruppen (falls sie sich noch im Besitz freier Aminogruppen befinden), auf der Faser diazotierbar zu sein und z. B. mit β-Naphthol gekuppelt rote bis rotbraune Färbungen zu geben. Berücksichtigt man ferner die markante Affinität, die das Primulin (das sind die Sulfosäuren der hochgeschwefelten Toluidine), ebenso, wie auch andere Glieder dieser Reihe in alkalischem Bade zur ungebeizten Pflanzenfaser besitzen (z. B. die Einwirkungsprodukte von Nitrobenzoylhalogeniden auf Sulfosäuren der Thiazolbasen und die durch Reduktion aus ihnen erhaltenen Körper[5]), so kann man die Schwefelfarbstoffe dieser Reihe unbedenklich der Primulinbase anreihen. Über die Art der Verkettung und über die Molekulargröße ist allerdings nichts bekannt.

Es wäre nun nur noch zu untersuchen, ob diese gelben und braunen Schwefelfarbstoffe nicht Beziehungen zum Acridin haben oder statt des Thiazolkernes die isomere Acrithiolgruppe als Chromophor besitzen. Es findet sich in einem Falle in der Patentliteratur die Andeutung[6], als wären gewisse in der Polysulfidschmelze entstehende braune Schwefelfarbstoffe[7] aus Di-

---

[1] D. R. P. 61 204, *Kalle*s Chrominbraun.

[2] D. R. P. 97 285.

[3] *Friedländer:* Fortschr. d. Teerfarb.-Ind. **6**, 615.

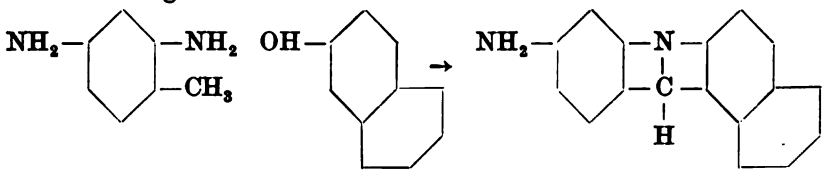
[4] D. R. P. 165 126 und 165 127, *Bayer.*

[5] D. R. P. 163 040; siehe auch Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 398, der Chromophor der Methinammoniumfarbstoffe:

[6] D. R. P. 157 467, „. . . . diese Farbstoffe haben wohl Beziehungen zum Acridin wegen ihrer großen Verwandtschaft zum Leder."

[7] D. R. P. 139 989.

phenylmethanderivaten Acridinabkömmlinge. Dies ist nicht der Fall, da, wie im Kapitel Schwefelung org. Subst. S. 23 entwickelt wurde, Diphenylmethane mit Schwefel erhitzt zunächst in Thiobenzophenone[1] übergehen, die sich beim Erhitzen auf Temperaturen von etwa 250° in Phenylthiazole umlagern. Tatsächlich sind die genannten Schwefelfarbstoffe, bei 150 bis 170° gebildet, grünlichschwarz und säureunecht und gehen erst beim Erhitzen auf 230° in echte braune Schwefelfarbstoffe über. Erhitzt man jedoch Körper, die sonst unter Bildung von Thiazolringen gelbe bis braune Schwefelfarbstoffe geben, bei Gegenwart von Substanzen, mit denen sie sich zu kondensieren vermögen, z. B. β-Naphthol und m-Toluylendiamin, mit Schwefel[2] — mit oder ohne Kondensationsmitteln —, so entstehen schwefelfreie Acridinderivate folgender Zusammensetzung:

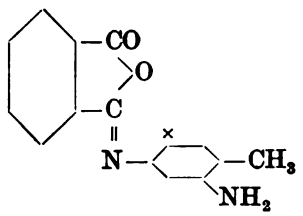


die jedoch nur auf tannierte Baumwolle oder auf Leder ziehen. Die Neigung zur Bildung des Acridinkomplexes überwiegt hier die Neigung, Schwefel aufzunehmen, ähnlich, wie beim Verschmelzen eines Gemenges von p-Aminophenol mit acetylierten Aminen (letztere allein geben geschwefelte braune Farbstoffe[3]) die Neigung zur Bildung von Thiazinringen aus den entstandenen Kondensationsprodukten überwiegt, da keine braunen, sondern schwarze[4] Schwefelfarbstoffe entstehen. Daraus folgt, daß nicht der Acridin- sondern der Thiazolring die Farbstoffnatur der braunen Schwefelfarbstoffe bedingt.

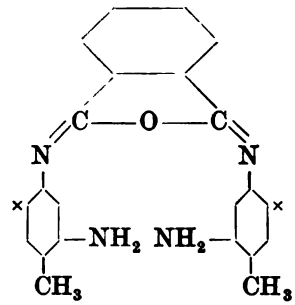
Die Annahme von Acrithiolringen (Seite 78) in den gelben Schwefelfarbstoffen wird durch folgende Überlegung hinfällig:

Durch Kondensation eines Gemenges gleicher Moleküle m-Toluylendiamin und Phthalsäure[5] erhält man das Produkt I[6]:

(I)



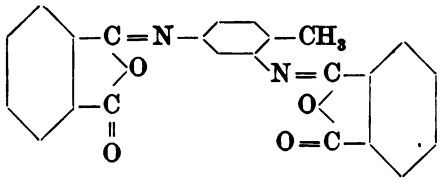
(II)



[1] D. R. P. 57 963 und Ber. **20**, 1731.
[2] D. R. P. 130 360.
[3] D. R. P. 82 748.
[4] D. R. P. 128 361.
[5] *Biedermann:* Ber. **10**, 1161.
[6] D. R. P. 126 964 und 128 659.

Dieser Körper, ebenso wie das nicht kondensierte molekulare Gemenge beider Körper, ferner auch das Ausgangsmaterial aus 2 Mol. Base mit 1 Mol. Phthalsäure (II), geben in der Polysulfidschmelze wertvolle gelbe Schwefelfarbstoffe, weil die in den Stellungen × angreifende Thiazolbildung glatt verlaufen kann (siehe S. 98). Das Kondensationsprodukt aus 2 Mol. Phthalsäure und 1 Mol. Base

(III)



gibt jedoch in der Polysulfidschmelze einen wertlosen Farbstoff. Bei Annahme der Acrithiolringbildung müßten aber mindestens gleichwertige Produkte aus I und III entstehen, da diese Ringbildung in III ebenso leicht möglich ist wie in I oder II; es müßte im Gegenteil I den wertloseren Farbstoff liefern, da die Chromophorbildung des Acrithiols hier nur einmal auftreten kann.

Ebenso entsteht bei Verwendung von m-Phenylendiamin statt Toluylendiamin in Simultanschmelze mit Phthalsäure ein wertloser olivgrüner Schwefelfarbstoff; die fehlende Methylgruppe hat jedoch mit der Acrithiolbildung gar nichts zu tun, wohl aber ist ihr Fehlen die Ursache, daß keine Thiazolbildung eintreten kann. Es dürfte demnach die Annahme, daß den gelben und braunen durch direkte Schwefelschmelze entstehenden Schwefelfarbstoffen der Thiazolring zugrunde liegt, die richtige sein[1].

II. Schwefel in der Seitenkette.

a) Mercaptane und Disulfide.

Der Bildung von schwefelhaltigen Ringen geht, wie wir im vorstehenden gesehen haben, die Bildung von Mercaptanen voraus, d. h. unter dem Einfluß der schwefelnden Substanzen werden Kernwasserstoffe, und zwar zunächst die in Orthostellung zur Amino- oder Oxygruppe befindlichen, gegen Sulfhydryl SH ersetzt und im weiteren werden durch Oxydations- und andere Vorgänge die schwefelhaltigen Ringe geschlossen. Erfahrungsgemäß genügen die derart dem Molekül einverleibten Schwefelatome nicht, um die Substanz in einen Schwefelfarbstoff zu verwandeln, da ihr noch eine Haupteigenschaft, nämlich die Löslichkeit in Schwefelalkalien, fehlt.

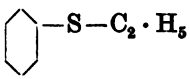
Nach den herrschenden Ansichten erwirbt sie diese Fähigkeit erst durch den Eintritt weiterer Sulfhydrylgruppen ins Molekül. Nun sind allerdings auch SO_3H-, OH-, COOH- und andere Gruppen geeignet, eine Substanz alkali- oder schwefelnatriumlöslich zu machen; man kann jedoch leicht feststellen,

[1] Vgl. auch D. R. P. 157 103.

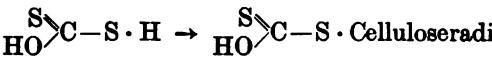
daß bei Anwesenheit dieser Gruppen allein beim Färben aus alkalischen Lösungen eine Befestigung des Farbstoffes auf der Faser nicht stattfindet. Anders bei Anwesenheit von SH-Gruppen, wenn demnach nicht Phenole, sondern Thiophenole vorliegen. Wir haben gelegentlich der Erörterungen über die Wechselbeziehungen zwischen Thiosulfosäuren, Mercaptanen und Disulfiden gesehen, daß die gelindeste Oxydationswirkung imstande ist, Mercaptane in Disulfide überzuführen. (Thiophenol geht z. B. schon beim Stehen in ammoniakalischer Lösung[1] an der Luft in Phenyldisulfid über.) Es kommt also den Mercaptangruppen eines Schwefelfarbstoffes auch noch die Funktion zu, ihn auf der Faser zu befestigen dadurch, daß sie durch Oxydation in unlösliche Disulfide übergehen. In der Schmelze besteht demnach der Schwefelfarbstoff als Natriumsalz des Mercaptans X—S · Na, ebenso in der Flotte; beim Ausblasen der Schmelze mit Luft hingegen wird er in derselben unlöslichen Disulfidform X · S—S · X niedergeschlagen, in der er auch auf der Faser als unlöslicher waschechter Farbstoff erscheint[2]. Daraus geht auch ohne weiteres hervor, daß die Anwesenheit von Mercaptan- und Disulfidgruppen im Schwefelfarbstoffmolekül mit seiner Nuance und mit seiner Fähigkeit, die unvorbereitete Faser zu färben, nichts zu tun hat. Hierüber wird im folgenden und im Kapitel Färberei noch berichtet werden.

Vidal war über die Wirksamkeit der SH-Gruppen völlig anderer Ansicht[3]. Nach seinen Darlegungen beruht die Löslichkeit der meisten Schwefelfarbstoffe auf ihrem Gehalt an Hydroxylgruppen, also auf ihrem Phenolcharakter. Die allenfalls vorhandenen Mercaptangruppen sollen nur eine Nuancenverschiebung von Blau bzw. Schwarz nach Grau hervorrufen. Seine Beweisführung ist durch die *Friedländer*schen Untersuchungen völlig widerlegt worden.

Ebenso wie der Wasserstoff der Mercaptangruppen (über ihre Reaktionsfähigkeit siehe auch *Friedländers* Bericht in der Chem.-physik. Gesellschaft in Wien vom 9. November 1909[4]) durch Säureradikale ersetzbar ist, z. B. unter Bildungvon Thiosulfosäuren, läßt sich in jedes Mercaptan auch Alkyl[5] einführen, wodurch die gemischten Thioäther, z. B. Phenyläthylthioäther oder Phenyläthylsulfid



entstehen. Diese charakteristische Eigenschaft der Mercaptane dient zu ihrem Nachweis; so reagiert z. B. die Dithiocarbonsäure

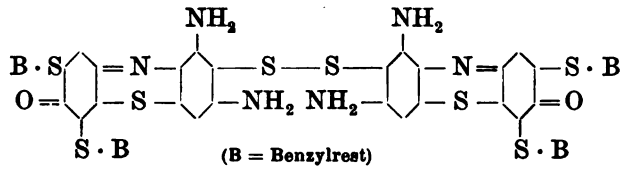


[1] D. R. P. 118 087; *E. Bauer:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1902**, 53.
[2] *Friedländer:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1906**, 616.
[3] Monit. scient. **19**, 25 bis 27; Chem. Centralbl. **1905**, I, 411.
[4] Chem.-Ztg. **1909**, 1284.
[5] D. R. P. 122 606.

mit Cellulose schon in der Kälte unter Bildung von Viscose, und man schloß aus dieser Verbindungsfähigkeit der Mercaptangruppen mit der Cellulose auch auf ähnliche Verbindungen zwischen Schwefelfarbstoffen und Baumwolle und erklärte so die große Echtheit der ersteren[1]. Eine auch stark schwefelalkalische Schwefelfarbstofflösung wird tatsächlich durch eine schwefelalkalische Viscoselösung gefällt[2], doch kann der Vorgang auch anders gedeutet werden[3]. Die Bildung der Thioäther vollzieht sich sehr leicht schon durch Schütteln der Mercaptane in einer passenden Lösung mit alkylierenden Mitteln. Es ergab sich durch diese Eigenschaft die Möglichkeit, auch manche Schwefelfarbstoffe in fertigem Zustande auf ihren Gehalt an Mercaptangruppen zu prüfen und sie zugleich in Alkylierungsprodukte überzuführen, die sich nicht nur durch in günstigem Sinne veränderte färberische Eigenschaften auszeichneten, sondern auch infolge ihrer außerordentlich reinen Form eine Analyse gestatteten. Die erhaltenen Resultate sind vielleicht nicht als vollwertige Beweise für die Konstitution der Schwefelfarbstoffe im *Vidal*schen Sinne anzusehen[4], immerhin bieten sie eine wertvolle Stütze für diese Anschauungen; sie gelten jedoch als absolut vollwertiger Beweis für die Mercaptannatur der Schwefelfarbstoffe.

Die Alkylierung der Schwefelfarbstoffe in Substanz wird dergestalt ausgeführt, daß man[5] z. B. die Rohschmelze des Immedialschwarz in Wasser löst und nach Hinzufügen von etwa 10% Schwefelnatrium (zur Verhütung der Oxydation) mit 30% der angewandten Farbstoffmenge Benzylchlorid schüttelt (ebenso kann man Jodmethyl, Chloräthyl, Bromacetamid[6], Phenyldimethylbenzylammoniumchlorid[7], Dimethylsulfat [S. 58] usw. verwenden). Das Alkylierungsprodukt scheidet sich während des Schüttelns aus, da wegen der Substitution der SH-Gruppen die Ursache der Löslichkeit des Farbstoffes in Schwefelnatrium wegfällt. Durch fraktioniertes Auslaugen des benzylierten Farbstoffes mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Chloroform und schließlich mit Phenol und Chloroform wurden drei analysenreine Fraktionen erhalten. Die Analysen ergaben, daß in das reduzierte Molekül des Oxydinitrodiphenylamins (Ausgangsmaterial für Immedialschwarz) 4 Atome Schwefel eingetreten waren, darunter 2 in Form alkylierbarer Sulfhydrylgruppen. In Schwefelkohlenstoff gelöst war vermutlich (wohl in der Disulfidform) der Körper

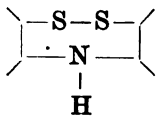
(I)



$C_{52}H_{40}S_8N_6O_2$

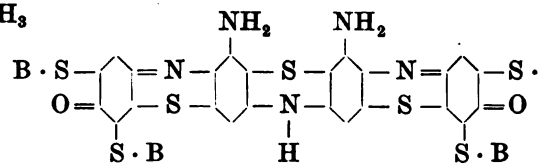
[1] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **4**, 465.
[2] D. R. P. 187 868.
[3] *Schwalbe:* Neuere Färbetheorien. Stuttgart 1907, S. 84.
[4] *Gnehm* und *Kaufler:* Ber. **37**, 2618.
[5] D. R. P. 131 758. Vgl. die Benzylierungsversuche in *H. Vetters* Diss. Dresden 1910.
[6] D. R. P. 131 177.
[7] D. R. P. 134 176 und Ber. **10**, 2079.

Davon leitet sich durch Ammoniakaustritt der Körper II ab; II = I — NH_3, besitzt also die Gruppierung:



er ist in Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Neben ihm fand sich jedoch noch ein in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform unlöslicher Körper III, der sich von der verdoppelten Formel I durch Ammoniakaustritt ableitet. Schließlich stimmten die Analysenzahlen der dritten in Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in Chloroform kaum löslichen Fraktion auf einen Körper (IV), der sich von den vorgenannten in der Analyse durch seinen Mindergehalt an Schwefel unterschied, dem demnach folgende Formel zukommen dürfte: ($C_{52}H_{40}S_8N_6O_2$) minus S und minus NH_3

(IV)



(B = Benzylrest)

Die Wichtigkeit der Resultate liegt nicht nur in der unzweifelhaften Feststellung der Mercaptangruppen im Molekül des Immedialschwarz, sondern auch in der Bestätigung der schon öfter betonten Tatsache, daß wir es auch hier nicht mit einheitlichen Produkten zu tun haben, sondern mit Gemengen verschieden weit verketteter Moleküle, die im vorliegenden Falle durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Alkyl- bzw. Alphylderivate getrennt werden konnten[1].

Die Alkylierung kann auch auf der Faser erfolgen und ist in diesem Falle nicht auf die Leukoverbindung der Schwefelfarbstoffe beschränkt, sondern erstreckt sich auch auf die Dämpf- oder Oxydationsprodukte, so daß man entweder annehmen muß, daß der auf der Faser vorhandene Schwefelfarbstoff außer Disulfidgruppen auch noch unveränderte Mercaptangruppen enthält, oder — was wegen der Echtheit der Färbungen wahrscheinlicher ist —, daß die durch die Oxydation veränderten Mercaptangruppen durch das Alkylierungsmittel teilweise wiederhergestellt und dann alkyliert werden[2], wodurch die Nuancenveränderung zustande kommt.

Zu diesen alkylierten Schwefelfarbstoffen dürften auch jene zu zählen sein, die man auf direktem Wege aus den Ausgangsmaterialien selbst gewinnt, wenn man diese mit Polysulfiden in alkoholischer Lösung unter Druck erhitzt[3]. Die meisten Körper, die zu Leukoverbindungen gebenden Schwefelfarbstoffen führen, lassen sich auf diese Weise in sehr reine Schwefelfarbstoffe von sehr großer Leuchtkraft überführen, die sich durch ihre Stärke, zum Teil sogar durch Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Bloßes Kochen der in der

[1] Siehe auch die Alkylierung des Immedialreinblau und des Schwefelfarbstoffes aus Methylenviolett; *A. Binz:* Chem. Ind. **1906**, 296, sowie S. 58.

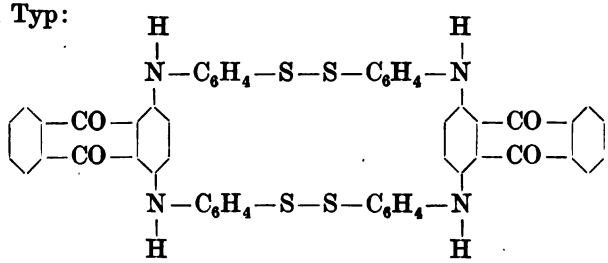
[2] D. R. P. 134 962.

[3] D. R. P. 132 424.

gewöhnlichen Polysulfidschmelze gewonnenen Schwefelfarbstoffe mit Spiritus, wie es zu Reinigungszwecken ausgeführt wird, führt nicht zur Alkylierung[1]. Diese Verschiedenheit der in der alkoholischen Druckschmelze erhaltenen Farbstoffe gegenüber jenen, die aus denselben Ausgangsmaterialien in der gewöhnlichen Polysulfidschmelze gewonnen werden, berechtigt zu dem Schluß, daß der Alkohol während der Schmelze unter Druck äthylierend wirkt, und zwar dürfte nur ein Teil der Sulfhydrylgruppen alkyliert werden, weil sich die so erhaltenen Farbstoffe, zum Unterschiede von den nach D. R. P. 131758 durch Alkylierung der fertigen Schwefelfarbstoffe erhaltenen, in Schwefelnatrium lösen, nicht aber in Lauge.

Die Erkenntnis der Funktionen der Mercaptangruppen im Schwefelfarbstoffmolekül führte, wie schon geschildert wurde (S. 61), dazu, Sulfhydrylgruppen in Körper der Methylenblaureihe einzuführen und die entstandenen Mercaptane auf ihre Eigenschaften als Schwefelfarbstoffe zu prüfen. Besonders günstige Resultate ergaben sich jedoch durch die zahlreichen in dieser Hinsicht angestellten Versuche von *Friedländer*, *Mauthner*, *Müller*, *Fichter* u. a.

Allgemein lassen sich Mercaptangruppen in organische Körper — wie im Kapitel: Organische Ausgangsmaterialien näher ausgeführt ist — einführen: 1. Durch Umsetzen aromatischer Chlornitroverbindungen mit Schwefelnatrium oder Rhodanverbindungen (*Blanksma*, *Willgerodt* u. a.). 2. Über die aus den Sulfosäuren mit Chlorphosphor erhaltbaren Sulfochloride durch Reduktion (*Fichter*). 3. Aus Sulfosäuren in der Natriumsulfhydratschmelze (*Schwalbe*). 4. Aus Diazoverbindungen a) über die Sulfinsäuren (*Gattermann*), b) über die Xanthogenate (nach *Leuckardt*), c) über die Rhodanverbindungen durch Reduktion (*Gattermann*). Schließlich erreicht man den Endzweck auch durch Darstellung von Disulfiden, die dann durch Reduktion in Schwefelnatriumlösung gespalten werden. So erhielten *Friedländer* und *Mauthner*[2] durch Kondensation von o-Diaminodiphenyldisulfid (dem Analogon des o-Dioxydiphenyldisulfids[3]) mit Anthrachinon oder Chinonimidabkömmlingen Körper vom Typ:

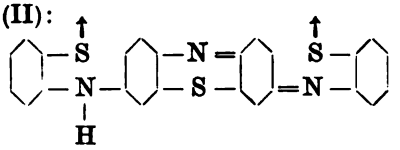


Der vorstehende, aus Chinizarinhydrür und Diaminodiphenyldisulfid entstandene blaue Farbstoff löst sich zwar nicht in Schwefelnatrium, gibt jedoch mit andern Reduktionsmitteln, z. B. mit alkalischer Hydrosulfitlösung, eine Küpe, aus der Baumwolle langsam angefärbt wird. Ähnlich verhalten sich

[1] D. R. P. 109456.
[2] Zeitschr. f. Farb.-Ind. 3, 333.
[3] Monatshefte f. Chemie 4, 162.

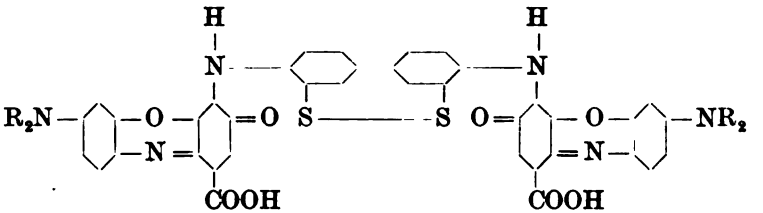
die Kondensationsprodukte von Diaminodiphenyldisulfid und Phenazthionium (I) oder Gallocyanin (II):

(I)



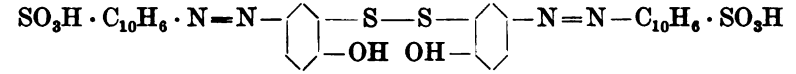
(Als Farbstoff verdoppelt)

(II)

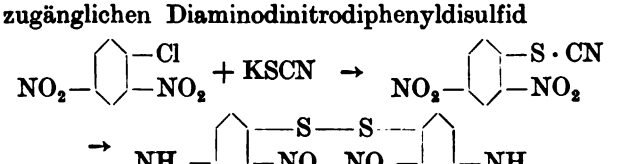


I ist in Schwefelnatrium schwer löslich, II gibt damit eine farblose Küpe, der Farbstoff besitzt jedoch seiner Oxazinnatur wegen keine Verwandtschaft zur Baumwolle.

Das wertvollste theoretische, wenn auch in geringerem Maße praktische Ergebnis erbrachten jedoch die Versuche von *Friedländer* und *Mauthner*[1], rote Azofarbstoffe nach demselben Verfahren durch Einführung von SH-Gruppen schwefelalkalilöslich zu machen und so direkt auf Baumwolle ziehende schwefelhaltige Farbstoffe zu erhalten. Zunächst kombinierten sie 2 Mol. diazotierter Naphthionsäure mit o-Dioxydiphenyldisulfid (*Haitinger*), erhalten aus Thiobrenzcatechin



und erhielten einen mit Alkalien und Ammoniak lösliche Salze bildenden Azofarbstoff, der zwar durch Schwefelnatrium, offenbar unter Reduktion der Disulfidgruppe, violett gefärbt wurde und an der Luft seine ursprüngliche Färbung regenerierte, jedoch keine Verwandtschaft zur Baumwolle besaß. Ebenso gab der Azofarbstoff Benzidin + α-Naphthylamin + Dioxydiphenyldisulfid seiner Unlöslichkeit in Alkalien wegen nicht das erhoffte Resultat. Wohl aber erhielten sie aus Benzidin und Dioxydiphenyldisulfid einen alkalilöslichen Azofarbstoff, der Baumwolle aus schwefelalkalischem Bade violett färbte. An der Luft vollzog sich der gewünschte Farbenumschlag (Regeneration des Disulfids). Durch eine Modifikation des Verfahrens, nämlich ausgehend von dem leichter aus Dinitrorhodanbenzol (Dinitrochlorbenzol + Rhodankalium) zugänglichen Diaminodinitrodiphenyldisulfid

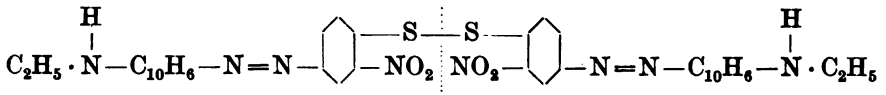


wurde die Reaktion jedoch erst technisch verwendbar[2]. Durch Tetrazotierung des obigen Disulfides und Kuppelung der Tetrazoverbindung mit den ver-

[1] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1904**, 333.

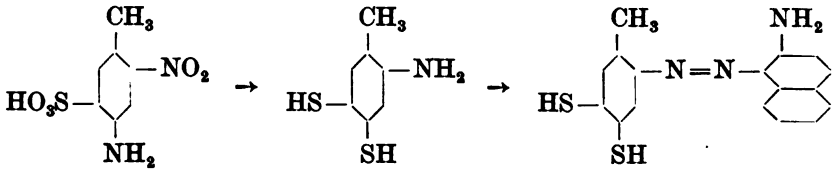
[2] D. R. P. 161462 und *A. Müller:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 189 und **5**, 357.

schiedensten Azokomponenten erhält man tatsächlich, auch bei Abwesenheit von Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen, in Schwefelnatrium lösliche Azofarbstoffe, die aus dieser Lösung auf Baumwolle gehen und hierselbst durch Dämpfen oder sonstige Oxydation in die unlöslichen Disulfide rückverwandelt werden. Bei der Verwendung von Metallsalzen als Oxydationsmittel entstehen Metallmercaptide, die den Farbstoffen eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen Wäsche verleihen. Ein solcher Farbstoff ist z. B.:



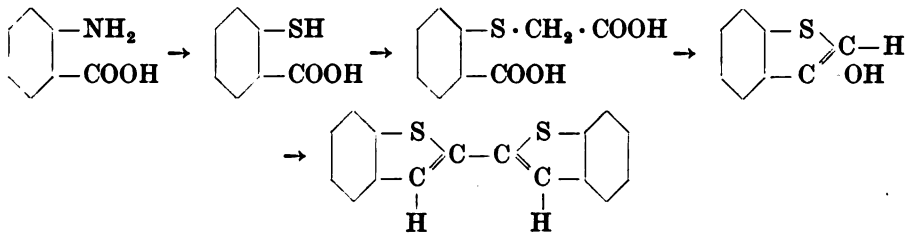
In gewissem Sinne liegt hier eine Abhängigkeit von Konstitution und direkter Färbbarkeit auf Baumwolle insofern vor, als diese Farbstoffe eine Analogie mit den Stilbenazofarbstoffen zeigen; doch ist diese Übereinstimmung nur eine zufällige, die direkte Baumwollfärbbarkeit ist in Wirklichkeit völlig unabhängig von der Zugehörigkeit zu einer bestimmten Farbstoffklasse.

Die in der Schwefelnatriumlösung erfolgende reduktive Spaltung, wie sie der Disulfidgruppe widerfährt, erstreckt sich nicht, wie man vermuten könnte, auch auf die Azogruppen, denn diese sind gegen Schwefelnatrium beständig[1], da sich z. B. der Monoazofarbstoff aus o-Aminonitrophenol-p-sulfosäure und β-Naphthol[2] mit Schwefelnatrium reduzieren läßt, ohne gespalten zu werden. Übrigens sind diese schwefelhaltigen roten Azofarbstoffe nicht mit jenen zu verwechseln, deren Schwefelgehalt durch die Anwesenheit von Thiazolkernen im Molekül herbeigeführt ist; diese letzteren sind nur bei Gegenwart von Hydroxyl- oder ähnlichen Gruppen alkalilöslich[3]. Die obigen schwefelhaltigen Azofarbstoffe besitzen allerdings noch den Nachteil geringer Echtheit[4]; auch ihre Löslichkeit in Schwefelalkalien läßt zu wünschen übrig[5], besonders aber die Oxydation an der Luft, also die Wiederherstellung der Disulfide, erfolgt zu langsam[6]. Es wurde daher versucht[7], von der o-Nitro-p-toluidin-5-sulfosäure ausgehend (Ersatz von NH_2 gegen SH → Oxydation zum Disulfid → Chlorieren der Sulfogruppe → Reduktion zum Dimercaptan → Diazotieren und Kuppeln)



[1] *Hübner* und *Bamberger:* Ber. **36**, 3822.
[2] D. R. P. 148 213.
[3] D. R. P. 54 921, 58 641, 57 557, auch 163 040.
[4] Ber. **40**, 4420.
[5] *H. A. Müller:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1906**, 358.
[6] *Schwalbe:* Chem.-Ztg. **1908**, 123.
[7] *Fichter:* Chem.-Ztg. **1906**, 835; und mit *Fröhlich:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1906**, 1211.

zu Azofarbstoffen zu gelangen, die wegen der Anwesenheit zweier Mercaptangruppen löslicher sind[1]. Dieses Ziel wurde tatsächlich erreicht, ohne allerdings die sonstigen Eigenschaften der Farbstoffe zu verbessern; sie sind weder säure- noch lichtecht. — Wie schließlich aus diesen Untersuchungen *Friedländers* klassische Thioindigosynthese hervorgegangen ist durch Darstellung der Thiosalicylsäure aus diazotierter Anthranilsäure, Kondensation mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung zur Phenylthioglykolsäure, Ringschluß zum Thioindoxyl und dessen Oxydation zum Thioindigo,



ist bekannt[2]. Eine Übersicht über die Versuche, rote Schwefelfarbstoffe herzustellen, hat *Schwalbe* zusammengestellt[3].

Die Zahl der eingetretenen Sulfhydrylgruppen ist wohl von Einfluß auf die Löslichkeit eines Schwefelfarbstoffes, ebenso auf die rasche Oxydierbarkeit seiner Leukoverbindung. Auf seine Entstehung übt sie gar keinen Einfluß aus. Es gibt Fälle, wo der Eintritt einer Sulfhydrylgruppe genügt, um eine Substanz in einen Schwefelfarbstoff zu verwandeln. So erhält man z. B. durch Kondensation von Thiophthalsäure mit β-Naphthochinon ein Chinophthalon[4], das Baumwolle aus schwefelalkalischem Bade direkt gelb färbt. Der Farbstoff ist auch als Küpenfarbstoff für Wolle und Seide verwendbar[5]. Anderseits genügen zwei Sulfhydrylgruppen nicht, um z. B. gewisse Phenazinderivate in Schwefelfarbstoffe überzuführen; dies geschieht erst durch weitere Schwefelung dieser Dimercaptane in der Polysulfidschmelze[6].

Die Stellung der Mercaptangruppen innerhalb des Schwefelfarbstoffmoleküls ergibt sich zunächst aus der Anwendung der schon öfter erwähnten Gesetzmäßigkeit, der zufolge Schwefel stets in Orthostellung zur vorhandenen Amino- oder Oxygruppe eintritt[7], ferner aber auch durch die Austauschbarkeit von Halogen gegen Sulfhydryl[8]. Verschmilzt man halogenhaltige Indophenole, Azine und andere Ausgangsmaterialien mit Schwefelnatrium und Schwefel, so läßt sich in dem wässerigen Filtrate der ausgefällten Schmelzen das Halogen leicht mit den gebräuchlichen Mitteln feststellen[9] und

[1] *Fr. Fichter, J. Fröhlich, Marx Jalon*: Ber. **40**, 4420 bis 4425.
[2] Siehe *Vongerichten:* Küpenfarbstoffe, in vorliegender Sammlung.
[3] Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 435 bis 437 [1907].
[4] Siehe *A. Eibner* und *O. Lange:* Annalen **315**, 303.
[5] D. R. P. 189 943.
[6] D. R. P. 187 868.
[7] *Friedländer:* Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 615; vgl. Ber. **29**, 437.
[8] D. R. P. 122 606.
[9] D. R. P. 123 694.

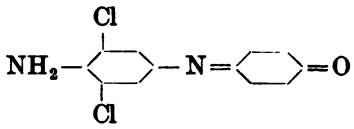
es ist dadurch der Nachweis geliefert, daß an die Stellen, wo sich Halogen befand, nunmehr die Sulfhydrylgruppe eingetreten ist.

Die leichte Austauschbarkeit des Halogens gegen Sulfhydryl ermöglicht die Herstellung zahlreicher Mercaptane mit genau bestimmter Stellung der Sulfhydrylgruppen. So stellte *Blanksma*[1] aus o-Nitrochlorphenol und Schwefelnatrium o-Nitrothiophenol dar (das sich schon an der Luft zu dem gelegentlich der Synthese schwefelhaltiger Azofarbstoffe erwähnten o-Dinitrodiphenyldisulfid oxydiert), ferner aus 1:2:4-Chlordinitrobenzol mit Xanthogenat den sofort in Dinitrothiophenol zerfallenden Xanthogensäureester. Besonders glatt verläuft die Reaktion, wenn eine oder mehrere Nitrogruppen die Beweglichkeit des Halogenatomes günstig beeinflussen[2]. Entgegen den sonstigen Regeln des Austausches von Chlor in nitrierten Benzolen[3], wonach ein Chloratom leichter ausgetauscht wird als das andere[4], erfolgt im Dichlordinitrobenzol Austausch beider Halogene gegen schwefelhaltige Reste; auch in dihalogenisierten Aminooxyphenazinen erfolgt Ersatz der Halogenatome gegen Sulfhydryl, glatt allerdings nur dann, wenn man mit Natriumsulfhydrat unter Druck arbeitet[5]. Der Nicht-Austausch des Halogens gegen schwefelhaltige Reste in den gechlorten Hydrochinonen (siehe synthetische Schwefelfarbstoffe[6]) ist darum auch leicht verständlich, da eben der Mangel an Nitrogruppen oder die Abwesenheit chinoider Bindungen, die sonst auch lockernd auf Halogenatome wirken, die geringe Labilität der Chloratome verursacht; anderseits würde dieser Austausch mit Schwefelnatrium (für dessen Verwendung im genannten Patente kein Beispiel angegeben ist) sicher erfolgen, wenn man nach obigen Angaben Druck anwenden würde.

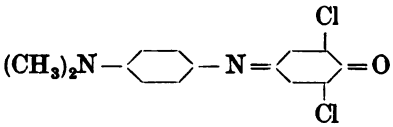
Im folgenden sind sämtliche halogenhaltige Indophenole, die Schwefelfarbstoffe ergaben, zusammengestellt und gleichzeitig finden sich die publizierten Angaben über den Halogengehalt der aus ihnen hervorgegangenen Schwefelfarbstoffe. Es ist noch zu erwähnen, daß diese halogenisierten Indophenole deshalb mit Vorliebe verschmolzen wurden, weil man mit Recht vermutete, daß durch den Austausch von Halogen gegen Sulfhydryl die Eigenschaften der entstehenden Schwefelfarbstoffe, besonders ihre Löslichkeit, günstig beeinflußt würden. Aber auch die Bildungsfähigkeit der Indophenole selbst wird in manchen Fällen bei Verwendung halogenhaltiger Komponenten gesteigert. So reagieren p-Phenylendiamin und Phenol bei normal ausgeführter gemeinsamer Oxydation nur unter geringer Indophenolbildung[7], wenn man nicht besondere Maßnahmen ergreift[8]. Die aus diesem Aminooxydiphenylamin erhaltenen Schwefelfarbstoffe sind außerdem von geringem Wert[7]. Dichlor-p-phenylendiamin reagiert jedoch außerordent-

[1] Rec. trav. chim. **20**, 399 bis 410; Chem. Centralbl. **1902**, I, 417.
[2] D. R. P. 122 605 und 122 606.
[3] D. R. P. 122 569.
[4] *Körner:* Jahresber. **1875**, 333; *Nietzky* und *Schedler:* Ber. **30**, 1666.
[5] D. R. P. 174 331.
[6] D. R. P. 167 012 und folgende; siehe auch S. 50.
[7] D. R. P. 139 204 und F. P. 317 219.
[8] F. P. 328 110; Anmeldung F. 17 502.

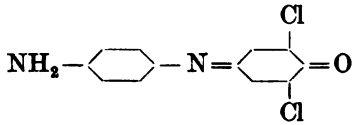
lich glatt mit Phenol[1]; das resultierende Indophenol ist auch bedeutend beständiger als das halogenfreie und wird z. B. erst bei längerem Stehen mit 30 proz. Essigsäure zersetzt. Dieses Indophenol dürfte[2] nach dem Verschmelzen chlorfrei sein:

(I) 

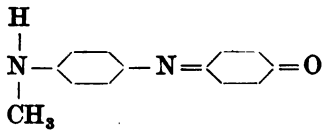
Die Indophenole[3]

(II) 

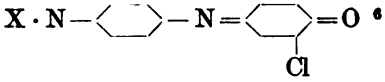
und jenes aus dem nicht substituierten p-Phenylendiamin[4]

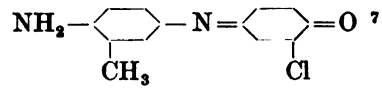
(III) 

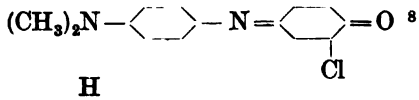
geben Schwefelfarbstoffe, die, wie analytisch festgestellt wurde, chlorfrei sind. Die Schmelzen vollziehen sich außerordentlich glatt schon bei Temperaturen von 94°. — Ebenso gibt das Indophenol aus o-Chlormonomethylanilin einen chlorfreien Schwefelfarbstoff[5],

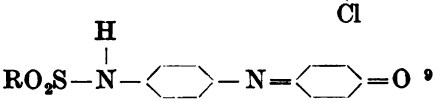
(IV) 

während in dieser Hinsicht von den aus folgenden Indophenolen erhaltenen Schwefelfarbstoffen nichts ausgesagt ist; auch sie dürften jedoch chlorfrei sein, da die Indophenole ähnlich wie II und III konstituiert sind.

(V)  [6]

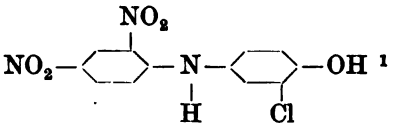
(VI)  [7]

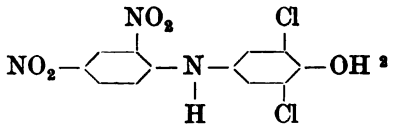
(VII)  [8]

(VIII)  [9]

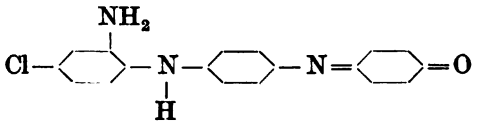
[1] D. R. P. 152 689.
[2] Zufolge einer freundlichen Privatmitteilung der *Bad. Anilin- und Sodafabrik.*
[3] D. R. P. 161 665.
[4] D. R. P. 178 089.
[5] D. R. P. 172 079.
[6] A. P. 776 264, *Höchster* Anmeldung F. 16 642.
[7] E. P. 23 418/02, *Cassella*, Zus. F. P. 326 088.
[8] D. R. P. 134 947 und F. P. 303 524.
[9] D. R. P. 197 083.

Die Dinitrochlorbenzolkondensationsprodukte folgender Konstitution führen, wie nachgewiesen ist, zu chlorfreien Schwefelfarbstoffen:

(IX) 

(X) 

Schließlich ist aber auch ein Indophenol durch Kondensation von p-Chlor-o-nitrodiphenylamin mit Nitrosophenol erhalten worden[3], dessen Reduktions-

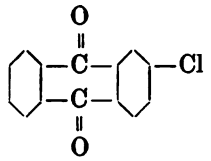


produkt in der Polysulfidschmelze zu einem Schwefelfarbstoff führte, der sich als chlorhaltig erwies.

Man kann demnach sagen: Es lassen sich in halogenhaltige Indophenole oder in ihre Leuko- oder in die bezüglichen Dinitrodiphenylaminverbindungen durch die Polysulfidschmelze so viel in ihrer Stellung bestimmte Sulfhydrylgruppen einführen als Halogenatome vorhanden sind. Halogen in Ortho-Stellung zur paraständigen substituierten oder nichtsubstituierten Amino- oder zur p-Oxygruppe (chinoid oder reduziert) wird im zweikernigen Indophenol jedenfalls stets eliminiert.. Es scheint aber, als würde Halogen, das sich im Kern der phenylierten Seitenkette eines Indokörpers befindet, sich verhalten wie Halogen im nicht nitrierten Benzolkern, also ohne Anwendung stärkerer Mittel (wie z. B. Druck) durch die bloße Polysulfidschmelze nicht eliminierbar sein.

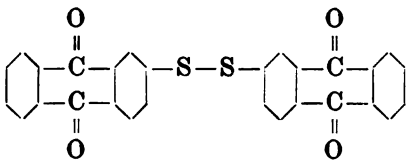
Zum Schluß seien, der vermittelnden Stellung wegen, die sie zwischen Schwefel- und Küpenfarbstoffen einnehmen, die Mercaptane der Anthrachinonreihe kurz erwähnt.

Im β-Chloranthrachinon[4]



[1] D. R. P. 128 725.
[2] F. P. 336 630.
[3] D. R. P. 205 391.
[4] D. R. P. 206 536 und Zus. 209 772; siehe auch die Mercaptanäther der Nitroanthracen-Abkömmlinge, D. R. P. 116 951.

wird das Chlor mittels Schwefelnatrium oder Polysulfid[1] glatt eliminiert. Das so erhaltene Mercaptan geht durch bloßes Lösen in konzentrierter Schwefelsäure unter Farbenwechsel von Rotbraun nach Gelb in das Disulfid



über. Ähnlich verhalten sich die Mercaptane aus 4-p-Tolylamino-1-chlor- und 1-Chlor-4-amino-anthrachinon. Diese schwefelhaltigen Anthrachinonderivate sind zum Teil Wollfarbstoffe[1], zum Teil Küpen- und zugleich Schwefelfarbstoffe[2], während ein durch die Polysulfidschmelze vom 1:4-Dio-nitroanthrachinon sich ableitender schwarzer Farbstoff sich völlig wie ein Schwefelfarbstoff verhält[3] — ein Beweis für die Richtigkeit der zuerst von *Friedländer* ausgesprochenen Ansicht, daß der Eintritt von Mercaptan- bzw. Disulfidgruppen in das Molekül eines irgendeiner Farbstoffklasse angehörenden Körpers nur auf die Löslichkeitsverhältnisse einen Einfluß ausübt. Methylenviolett und andere Körper der Methylenblaureihe werden durch den Eintritt von Mercaptangruppen in Schwefelfarbstoffe verwandelt, β-Naphthochinaldin in einen Schwefelfarbstoff, der auch als Küpenfarbstoff verwendet werden kann, Chloranthrachinon in einen reinen Küpenfarbstoff.

Die große Verwandtschaft zwischen Küpen- und Schwefelfarbstoffen äußert sich auch in der Färbbarkeit mancher Schwefelfarbstoffe aus der Hydrosulfit- oder Gärungsküpe[4], wie überhaupt in der Ähnlichkeit zwischen Küpenfärberei und jener aus schwefelnatriumhaltigen Bade (siehe Kapitel Färberei).

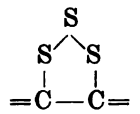
b) Thiozonide.[5])

Nach *H. Erdmann*[6] sollen die Schwefelfarbstoffe Abkömmlinge des Thiozons $S_3 \rightarrow S{=}S{=}S$ sein, einer „aktiven Form" des Schwefels[7], die (von ähnlicher Wirkungsweise wie die aktive Form des Sauerstoffes, das Ozon) geeignet sein soll, gewisse Eigentümlichkeiten der Schwefelfarbstoffe zu erklären.

Das Thiozon, S_3, ist nach *Erdmann* ein stabiles Zwischenprodukt beim Übergang von S_8 (dem festen Schwefel) in S_2 (den dampfförmigen Schwefel) und stellt (siehe auch *Smith* und *Holmes*[8]) eine honiggelbe bis braune Schwefelmodifikation dar, die sich in 160° heißem Schwefel vorfindet und nachweis-

[1] D. R. P. 206 536.
[2] D. R. P. 204 722.
[3] D. R. P. 91 508.
[4] D. R. P. 146 797 und 200 391.
[5] Vgl. D. R. P. 214 950.
[6] Annalen **362**, 133 bis 173.
[7] *Harries:* Ber. **37**, 839 und 2708; **38**, 1195; **41**, 673.
[8] Ber. **35**, 2992.

bar ist durch die bei dieser Temperatur erfolgende Bildung zweier deutlich durch einen Meniscus geschiedener Flüssigkeitsschichten von verschiedener Farbe und verschiedenem spez. Gewicht, besonders aber durch die verschiedenen Schwefelungsprodukte, die sie bei dieser Temperatur mit organischen Körpern gibt. Gelegentlich einer Untersuchung des Schwefelschwarz der *Akt.-Ges. für Anilinfabrikation* Berlin[1] fand *Erdmann*, daß die verschiedenen Schwefelfarbstoffe, gebildet aus 1. Dinitrooxydiphenylamin, 2. Pikraminsäure, 3. einem Gemenge beider, voneinander unterscheidbar sind durch die verschiedene Färbung, die sie mit der 50fachen Menge Naphthylamin im Ölbad 10 Minuten auf 200° erhitzt geben. Er nimmt an, daß diese Verschiedenheit durch die ungleichartig erfolgte Anlagerung der chromophoren Thiozongruppe



an die Einzelkomponenten bzw. an ein Gemenge dieser, erklärt werden kann. Die Unlöslichkeit der Schwefelfarbstoffe in organischen Lösungsmitteln, ihre leichte Löslichkeit in Alkalisulfiden und ihre Oxydierbarkeit durch den Sauerstoff der Luft (Addition von Sauerstoff an das mittelständige Schwefelatom, das dadurch 4- oder 6wertig wird) sollen durch das völlig gleichartige Verhalten der Thiozonide erklärbar sein, ebenso die Bildung von freier Schwefelsäure beim Lagern der mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Gewebe, ihre mangelnde Chlorechtheit (Vernichtung und Sprengung der chromophoren Thiozongruppe durch Chlorkalklösung), die Abspaltung von SH_2 aus Schwefelfarbstoffen bei energischer Reduktion[2] (S. 76) usw.

Die Thiozonidtheorie soll aber auch die angebliche Ähnlichkeit der beiden Schwefelfarbstoffe Immedialblau (aus Oxydinitrodiphenylamin) und Katigenmarineblau (aus dem Indophenol p-Aminophenol + m-Toluylendiamin) erklären, obwohl sie in jeder Hinsicht voneinander differieren. Ersteres wurde von *Erdmann* durch Nachoxydation der Färbungen des durch Eintrocknen gewonnenen Immedialschwarz, letzteres jedoch direkt als blauer Farbstoff in der Rückflußkühlerschmelze erhalten. Die „völlig gleichen Eigenschaften", die die beiden Farbstoffe zeigen sollen, was ihre Löslichkeitserscheinungen sowie die gleichen Nuancen betrifft, werden dadurch erklärt, daß eine gleichartige Thiozonidanlagerung an beide erfolgt. Der Versuch, durch Abspaltung der Methylgruppe aus dem Katigenmarineblau in der Zinkstaubdestillation dieses in das Immedialblau CR überzuführen, mißlang insofern, als ebensowohl der Tolylphenylaminfarbstoff als auch der Diphenylaminfarbstoff bei der Zinkstaubdestillation Methan lieferte, wie wohl vorauszusehen war. Aber auch diese Methanbildung aus Immedialblau CR will die Thiozontheorie erklären; doch muß diesbezüglich auf die Originalarbeit verwiesen werden.

---

[1] D. R. P. 127 835.

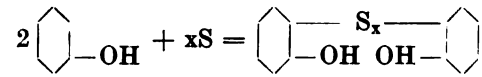
[2] Thiogenfarbstoffe nach dem Stande des Jahres 1904, *Farbwerke Höchst*; S. 20.

c) Polysulfide.

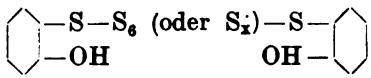
Die Disulfide[1] stellen keinen Endzustand der Vereinigungsmöglichkeit von Schwefelatomen dar, sie können sich auch weiterhin aneinander reihen und in Polysulfidform die Verkettung von Molekülen bewirken. Diese von *Möhlau* aufgestellte Polysulfidtheorie wurde besonders von *G. Schultz* und *Beyschlag* weiter ausgebildet (vgl. auch die Arbeit von *B. Holmberg*[2]).

1. Möhlaus Arbeiten.

Um über die Frage Klarheit zu gewinnen, ob der im Schwefelfarbstoffmolekül befindliche Schwefel nur zur Ring- bzw. Mercaptanbildung verbraucht wird oder ob ihm auch noch andere Funktionen zukommen, erhitzten *Möhlau* und *Seyde*[3] Phenol und Schwefel auf 100 bis 115°, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Die sich abspielende Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



x ist eine von dem Schwefelgehalt des Polysulfids abhängige Größe, da dieser Schwefel völlig zur Bildung von geschwefeltem Phenol und Schwefelwasserstoff verbraucht wird. Sie erhielten ein Gemenge zum größten Teil nicht näher bestimmbarer Substanzen von gelblicher bis intensiv gelber Farbe, die in konzentrierter Schwefelsäure, in organischen Lösungsmitteln (außer Pyridinbasen und Phenolen) unlöslich waren und sich nur in Alkalien leicht lösten. Die Körper neigen besonders in Form ihrer Blei- oder Silbersalze oder in feuchtem Zustande gerne zur Zersetzung und lassen sich nur durch Einwirkung von Reduktionsmitteln in der Wärme in bestimmbare Mercaptane überführen. Diese verwandeln sich schon an der Luft in Polysulfide, die schwefelärmer sind, als das Ausgangsmaterial war. Aus diesem Gemenge verschieden schwefelhaltiger Sulfide wurde als stabilster Körper das bekannte Phenol-o-disulfid von *Haitinger*[4] isoliert, und da es sich als schwefelärmer erwies als der Körper, aus dem es entstanden war, schlossen *Möhlau* und *Sayde*, daß alle diese Körper o-Dioxyphenylpolysulfide von verschiedenem Schwefelgehalt darstellen, die bis zu 8 Atomen Schwefel enthalten können[5], daß das höchst geschwefelte Produkt demnach die Formel



[1] Vgl. Chem. Centralbl. **1910**, I, 523.

[2] Ber. **43**, 220 und 226.

[3] Eigenbericht *Möhlaus* auf der Versamml. deutscher Naturf. u. Ärzte, Dresden, September 1907; Chem.-Ztg. **1907**, 937.

[4] Monatshefte f. Chemie **4**, 163. Siehe Schwefl. org. Subst. S. 24.

[5] Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 274; über S_8 und seinen schließlichen Zerfall beim Erhitzen in S_2 siehe *Smith, Holmes* und *Hall:* Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 602 und **55**, 113, *Hoffmann* und *Rothe*, ferner auch die Thiozonidtheorie, und *B. Holmberg:* Annalen **359**, 81; siehe ferner *H. Biltz:* Ber. **34**, 2490.

haben könnte. Und in der Tat lassen sich mit dieser Art der Auffassung von Schwefelbindungen, wie wir sie mit großer Wahrscheinlichkeit auch in vielen Schwefelfarbstoffen annehmen können, sehr viele Erscheinungen erklären: so z. B. die Abspaltbarkeit von Schwefel aus obigen organischen Polysulfiden mit Alkalien, die Rückbildung von Phenol durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei Wasserbadtemperatur sowie die Abspaltbarkeit von Schwefel als SH_2 aus manchen Schwefelfarbstoffen durch Reduktion in saurer Lösung (siehe *Ris*, S. 76), die Kombinierbarkeit mit Diazokomponenten zu Azofarbstoffen, die Überführbarkeit dieser Polysulfide in Schwefelfarbstoffe beim Zusammenoxydieren mit p-Diaminthiosulfosäuren und die mit dem erhöhten Schwefelgehalt des verwendeten Dioxyphenylpolysulfids nach Grün gehende Nuance der blauen Schwefelfarbstoffe. Ungezwungen erklärbar ist auch die Tatsache, daß sich der Farbstoff aus Dioxyphenylpolysulfid und p-Phenylendiaminthiosulfosäure in Schwefelnatriumlösung sofort farblos löst, während sich der Farbstoff aus letzterer und Dioxyphenyldisulfid in Schwefelnatrium zunächst blau löst (Mercaptanbildung) und dann erst farblos wird (Zerstörung der chinoiden Bindung); in ersterem Falle vermag die reduzierende Wirkung des Schwefelnatriums wegen der Stabilität der längeren Schwefelkette sofort am Chromophor anzugreifen. Ferner erklärt die Annahme der Polysulfide in den Schwefelfarbstoffen vor allem die vielen Übergänge und Nuancen, die bei ein und demselben Ausgangsmaterial durch Schwefelung bei verschiedenen Temperaturen erzielt werden können, so daß man nicht von „einem Schwefelfarbstoff" sprechen kann, der aus einem Ausgangsmaterial entsteht, da fast immer ein Gemenge von Farbstoffen vorliegt, die nebeneinander dadurch entstanden sind, daß z. B. die primär gebildeten stabilen Thiodiphenylaminkomplexe in verschieden großer Zahl durch Polysulfidketten verschiedener Länge verbunden sind. Bei großem Überschuß an schwefelnden Agentien gegenüber der Menge des Ausgangsmaterials wird naturgemäß die Bildung von Polysulfidketten begünstigt werden, besonders dann, wenn man niedrige Schwefelungstemperaturen wählte. Es wird demnach ein schwarzer Schwefelfarbstoff, der mit möglichst wenig Schwefelnatrium und Schwefel gebildet wurde[1], aus einer Summe eng zusammengedrängter Thiodiphenylaminmoleküle bestehen, so daß beim Lösen in Schwefelnatrium der direkt aufziehende Farbstoff mangels veränderbarer Gruppen durch Nachbehandlung auch keine Veränderung der Nuance erleidet. Die Schwefelfarbstoffe wären demnach aromatische Abkömmlinge des Wasserstoffpersulfides $H—S_5—H$. Es ist daher anzunehmen, daß die in der Schwefelschmelze vorhandenen Thiazin-, Thiazol- bzw. Azinkomplexe nicht nur durch Mono- oder Di-, sondern auch durch Polysulfidketten verbunden sind. Aus dem Bestreben der schwefelreichen Ketten, in schwefelärmere überzugehen[2], resultieren dann die unter den gegebenen Bedingungen stabilsten Körper.

Möhlau erbrachte einen glänzenden Beweis für seine Theorie dadurch, daß es ihm gelang, den Schwefelgehalt des Schwefelfarbstoffes aus Amino-

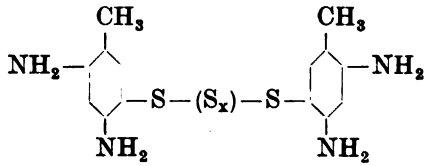
[1] Siehe z. B. D. R. P. 208 377, 218 517, auch 169 856.

[2] *J. Bloch, F. Höhn, G. Bugge:* Journ. f. prakt. Chemie **82**, 473; Ber. **41**, 1961 bis 1985.

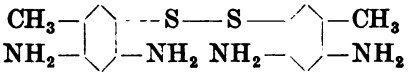
oxydiphenylamin bis zu jenem des Immedialschwarz anzureichern, ohne den Farbstoff in Hinsicht auf seine färberischen Eigenschaften zu verändern. Er verlängerte demnach durch Einschiebung von Schwefelatomen die vorhandenen Disulfidketten[1]. So erklärt es sich, daß zwei Schwefelfarbstoffe Baumwolle z. B. schwarz zu färben imstande sind und sich dabei in Löslichkeits- und Oxydierbarkeitseigenschaften doch völlig verschieden verhalten können.

2. Untersuchungen von Schultz und Beyschlag.

Wenn die Polysulfidtheorie *Möhlaus* allgemeine Ausblicke auf die Theorie der Schwefelfarbstoffe eröffnet, so sind die Arbeiten von *Schultz* und *Beyschlag*[2] besonders geeignet, den Bau der gelben Schwefelfarbstoffe aufzuklären. Nach einem älteren Patente von *Kalle*[3] werden m-Diamine durch Kochen mit Schwefel in alkoholischer Lösung unter Schwefelwasserstoffentwicklung in gelbe Zwischenprodukte verwandelt, die als Polysulfide der Diamine anzusehen sind[4].



Die Metastellung der beiden Aminogruppen ist wesentlich, da das einmal in Ortho- und einmal in Parastellung zu je einer Aminogruppe befindliche Kernwasserstoffatom besonders befähigt ist, der eintretenden Schwefelkette Platz zu machen. Die Zahl der hierbei verwendeten Schwefelatome ist, was den äußeren Verlauf der Reaktion betrifft, völlig belanglos, da die entstehenden schwefelreicheren Produkte sich von den schwefelärmeren kaum unterscheiden. Sie sind echte *Möhlau*sche Polysulfide, besonders was ihre Löslichkeit und die Erscheinungen ihres Zerfalles betrifft; sie zerfallen um so leichter unter Schwefelabgabe, je schwefelreicher sie sind. Erhitzt zersetzen sie sich zunächst unter Schwefelwasserstoffabspaltung, höher erhitzt unter Abspaltung von Ammoniak. Reduziert gehen sie schließlich, wie auch *Möhlau* beobachtete, in Mercaptane über, so daß man auf diese Weise sämtliche nicht mit Kohlenstoff verbundenen Schwefelatome abspalten kann (siehe *Ris*' Piazthiolhypothese). Auch hier wurde aus dem Polylsulfidgemenge als stabilster Körper das Analogon des Phenol-o-disulfids von *Haitinger*, das Dithio-m-toluylendiamin



---

[1] Vgl. den Zerfall von Disulfiden in Mono- und Trisulfide. *Hinsberg:* Ber. **43**, 1874.

[2] Ber. **42**, 743 und 753 und *H. Beyschlag:* Dissert. Borna-Leipzig 1908.

[3] D. R. P. 86 096.

[4] „Thiotoluylendiamin" ist auch der allgemeine Ausdruck für geschwefeltes m-Toluylendiamin, die Muttersubstanz für Immedialgelb (siehe folgende Seite).

isoliert und in seiner Konstitution völlig einwandfrei bestimmt. Das wichtigste Ergebnis der Arbeit war die Festlegung einzelner Etappen auf dem Weg der Schwefelung des m-Toluylendiamins: Zunächst bildet sich der einfachste Repräsentant, das 1-Methyl-4:6-diamino-3-thiophenol, von dem 2 Mol. mit weiterem Schwefel durch einen der Oxydation ähnlichen Vorgang[1] (es tritt H_2S aus) in das Disulfid, die Muttersubstanz der Polysulfide, übergehen. Dieses reagiert weiter mit S_x unter Bildung des Gemenges geschwefelter Toluylendiamine:

$$\text{Tol. SH} + \text{S} = \text{Tol.—S—S—Tol.}, \quad + S_x = \text{Tol.—S—}S_x\text{—S—Tol.}$$

Man konnte nun ferner feststellen, daß bei weiterem Kochen der Polysulfide in Lösung immer noch Schwefelwasserstoff entweicht und immer wieder reaktionsfähiger Polysulfidschwefel abgespalten wird. Dieser wirkt auf unveränderte Base ein unter neuerlicher Bildung von Polysulfiden, während dabei die ursprünglichen Polysulfide natürlich in schwefelärmere Verbindungen übergehen: die Schwefelung von Basen von der Art des m-Toluylendiamins — man kann unter Zugrundelegung der *Möhlau*schen Arbeiten auch verallgemeinernd sagen: die Schwefelung organischer Substanzen, wie sie zum Zweck der Bildung von Schwefelfarbstoffen ausgeführt wird — führt zu keinem Endzustand.

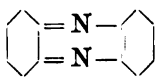
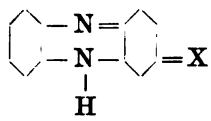
Steigert man im obigen Falle die Temperatur, so erhält man neben einem basischen Anteil der Polysulfide schon einen nichtbasischen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper[2]. Bei weiterer Temperatursteigerung resultieren die gelben und schließlich die braunen Schwefelfarbstoffe der Immedialorange bzw. Catechureihe. Stabil, als ruhende Pole, erscheinen uns demnach in den Schwefelfarbstoffen nur die Kerngebilde, die Thiazin- und Thiazolringe; als beständigste Form der Verbindung dieser Kerne untereinander durch Schwefel die Disulfidform. Damit ist der augenblickliche Endzustand des betreffenden unter gewissen Bedingungen gebildeten Schwefelfarbstoffes gegeben. Mit dem Wechsel der Schwefelungsbedingungen verändert sich die Art der Verbindung der auch jetzt stabil bleibenden Kerngebilde, und man erhält darum je nach Art und Lage dieser verbindenden Schwefelketten Farbstoffe, die sich in Nuance, Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften vollständig von den unter den ersten Bedingungen gebildeten Schwefelfarbstoffen unterscheiden. (Vgl. Zusammenfassung S. 104.)

III. Azine.

Man nimmt an[3], daß bei der Schwefelung der Azine mit Polysulfid oder Schwefel zwecks Darstellung von roten oder violetten Schwefelfarbstoffen eine durchgreifende Veränderung des Azinmoleküls nicht stattfindet,

[1] *Bror Holmberg:* Chem. Centralbl. **1908**, I, 1611; Annalen **359**, 81; Ber. **43**, 220.
[2] D. R. P. 120 504.
[3] *Friedländer:* Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 615.

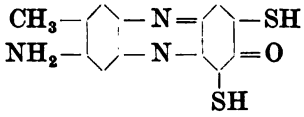
sondern daß diese Körper, die von Natur aus Farbstoffe mit dem Chromophor

 oder 

sind, durch den Eintritt von Schwefel in Mercaptane übergeführt werden, die den Azinen die Eigenschaft verleihen, sich in Schwefelalkalien zu lösen, durch Oxydation in Disulfide überzugehen und den Ausgangspunkt für eine verschiedenartige Verbindung von Azinmolekülen mittels Schwefel zu bilden. Aber auch wenn, wie schon S. 73 angedeutet wurde, das Azinmolekül unter dem Einfluß der Schmelze noch Thiodiphenylaminkerne anlagern würde, oder wenn eine Vereinigung von einem Thiazin- und zwei Azinringen zustande käme, bliebe stets der ursprüngliche Chromophor unverändert. Dementsprechend ändert sich auch der Farbengrundton der Ausgangsmaterialien nur wenig durch die Schwefelung. Auch der Zusatz von Kupfersalzen zur Schmelze[1] beeinflußt nur die Reinheit des Farbtones, ohne einen Farbenumschlag nach einer anderen Seite des Spektrums herbeizuführen.

Verbindet man mit dem Begriff „Schwefelfarbstoff" zugleich jenen der Schwefelringbildung nebst gleichzeitigem weiteren Schwefeleintritt unter Bildung von Mercaptanen oder Polysulfiden, so ist offenbar ein Farbstoff, bei dessen Bildung diese beiden Bedingungen nicht erfüllt werden, kein eigentlicher Schwefelfarbstoff. Man könnte dann die roten schwefelhaltigen Azinfarbstoffe ebensowenig zu den Schwefelfarbstoffen zählen wie *Friedländers* Thioindigo. Denn in der Tat ist letzterer ein Küpenfarbstoff, der zwar auch aus schwefelalkalischem Bade färbbar ist, sich jedoch in seinen Eigenschaften wesentlich von den Schwefelfarbstoffen entfernt, insbesondere durch seine hervorragende Chlorechtheit. Die aus Azinen entstehenden roten Schwefelfarbstoffe (z. B. Thiogenpurpur, siehe S. 8) stehen jedoch, was Echtheiten anbetrifft, hinter den Schwefelfarbstoffen vom ausgeprägtesten Typus, wie z. B. jenen der Schwarzreihe, zurück; auch in den Löslichkeits- und sonstigen Eigenschaften unterscheiden sie sich von den schwarzen Schwefelfarbstoffen nicht unwesentlich.

Dennoch bestehen die schwefelhaltigen Azinfarbstoffe keinesfalls bloß aus dem Azinmolekül plus Mercaptangruppen, da z. B. das Dimercaptan[2]

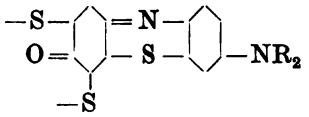


keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser besitzt, sondern erst durch weitere Behandlung mit Schwefel und Schwefelnatrium in den Schwefelfarbstoff übergeht. Das Dimercaptan ist in seiner Konstitution genau be-

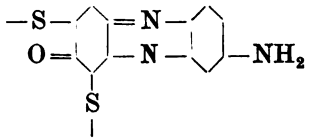
[1] D. R. P. 171 177 und folgende.
[2] D. R. P. 187 868.

UNIV. OF CALIFORNIA

stimmt, da es aus dem bezüglichen Dichlorazin durch Behandlung mit Schwefelnatrium oder Natriumsulfhydrat (in letzterem Falle vorteilhaft unter Druck) gebildet wird[1]. Es scheint nach einer Angabe im Patent allerdings, als würden nicht Mercaptan- sondern Polysulfidgruppen eintreten, da „. . . ein chlorfreies Einwirkungsprodukt von hohem Schwefelgehalt" resultiert. Es ergeben sich nun die folgenden interessanten Beziehungen:

(I) 

Primäres Einwirkungsprodukt der Polysulfidschmelze auf das Indophenol des Patentes 161665; besitzt Affinität zur Baumwolle[2].

(II) 

Einwirkungsprodukt von Natriumsulfhydrat unter Druck auf das Azin des Patentes 174331; besitzt keine Affinität zur Baumwolle.

Beim weiteren Verschmelzen resultieren: aus I ein blauer Schwefelfarbstoff, aus II ein roter, und zwar in letzterem Falle ein Farbstoff, wie er in ähnlicher Nuance aus den verschiedensten Azinen und Safraninen als Produkt der direkten Polysulfidschmelze erhalten wird; zugleich wird das früher salzsäurelösliche[3] Dimercaptan salzsäureunlöslich, so daß die Aminogruppe allem Anschein nach verändert wird. Es folgt hieraus, daß das ursprünglich einfache Azinmolekül, das als Dimercaptan kein Schwefelfarbstoff ist, sich in der folgenden Polysulfidschmelze unter Veränderung der Aminogruppe in einen Schwefelfarbstoff verwandelt, daß demnach auch die Azine sich in der Schmelze erheblich verändern müssen, um Schwefelfarbstoffe zu geben. Allerdings darf diese Veränderung den Azinchromophor nicht zerstören oder übertönen. Eine Zerstörung des Azinringes in der Polysulfidschmelze dürfte bei den gebräuchlichen Schwefelungstemperaturen nicht in Frage kommen, wohl aber kann man sich denken, daß ein Zurückdrängen des vom Azinchromophor ausgehenden Einflusses auf die Nuance des Schwefelfarbstoffes dann auftreten kann, wenn der Azinring nach Art des *Vidal*schen Tetraphentrithiazins noch Thiodiphenylaminringe anlagert (S. 73). Eine derartige Bildung von Thiazinringen bei höherer Temperatur kann man sich wohl denken. Erhitzt man Aminooxyphenazin[4] oder seine Sulfosäuren[5] längere Zeit mit Polysulfiden auf Temperaturen von 140 bis 150°, um zum Schluß bei 170° einzutrocknen, so erhält man nach den Patentangaben schwarze und keine roten oder rotstichigen, braunvioletten u. dgl. Schwefelfarbstoffe, wie sie

[1] D. R. P. 174 331, Beispiel 6.

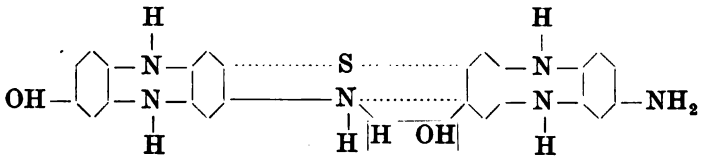
[2] Siehe D. R. P., 116 354.

[3] Der blaue, niedrig geschwefelte Schwefelfarbstoff des Patentes 161 665 ist zwar auch spurenweise salzsäurelöslich, doch dürfte es sich hier eher um unverändertes Ausgangsmaterial handeln.

[4] F. P. 299 531.

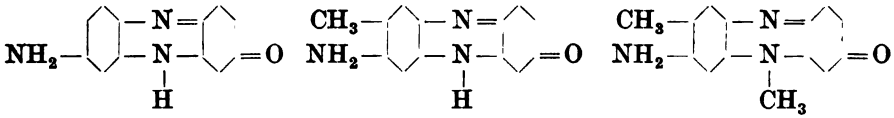
[5] D. R. P. 120 561.

bei anders gewählten Schwefelungsbedingungen resultieren[1]. Dies läßt sich am ungezwungensten erklären, wenn man annimmt, daß zwei Azimoleküle durch eine Schwefelstickstoffbrücke vereinigt werden (ähnlich, wie derartige Kombinationen von Azinringen untereinander oder mit anderen Ringgebilden, z. B. in den Fluorindinen, Phenylfluorindinen[2] u. a. vorliegen):

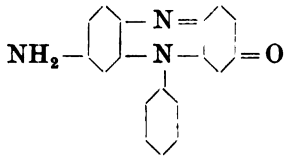


Ein Schwefelfarbstoff mit diesem Kern dürfte schwarz färben.

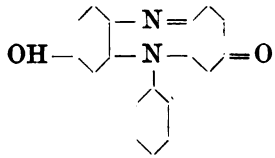
Bei der Schwefelung der Azine tritt der Schwefel leichter in die Phenolseite des Azinmoleküls ein, doch gelingt es nur in Ausnahmefällen, mit Schwefel allein, ohne gleichzeitige Anwesenheit von Alkali, Schwefelfarbstoffe zu erzielen. Die einfachen Azinderivate:



also am Stickstoff nicht phenylierte Abkömmlinge, sind mit Schwefel allein nicht schwefelbar. Anders verhalten sich jedoch das Phenosafraninon[3], ein stickstoffphenyliertes Aminooxyphenazin:



seine im Stickstoffphenyl substituierten Homologen[4], und unter gewissen Bedingungen auch das Phenosafranol:

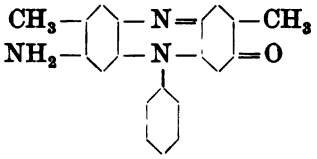


Durch bloßes Erhitzen mit Schwefel auf 190 bis 200° (das Safranol nur bei Gegenwart von hochsiedenden aromatischen Körpern wie Benzidin, Anilin, Phenol[5]) gehen sie ohne nennenswerte Schwefelwasserstoffentwicklung in die

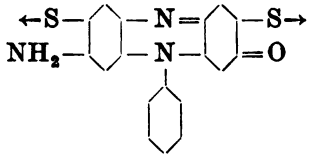
---

[1] D. R. P. 126 175.
[2] Ber. **29**, 367, 1250 und 1608; **28**, 1545.
[3] D. R. P. 168 516.
[4] D. R. P. 179 961.
[5] D. R. P. 178 982.

Leukoverbindungen rötlich violetter Schwefelfarbstoffe über. Das homologe Tolusafraninon[1]

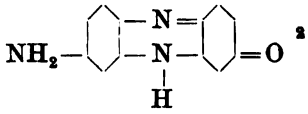


hingegen läßt sich nicht direkt schwefeln; es scheint demnach erwiesen, daß die Schwefelung des Phenosafraninons in folgenden Stellungen einsetzt:

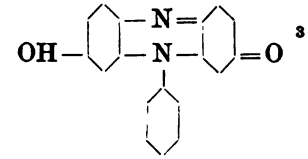


wobei der freiwerdende Schwefelwasserstoff zur Auflösung der chinoiden Bindung dient und die Bildung der Leukoverbindung herbeiführt.

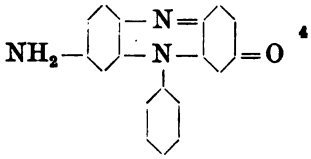
In gewissem Zusammenhang mit der Konstitution der Azine stehen schließlich die Echtheiten der aus ihnen resultierenden Schwefelfarbstoffe:

 [2]

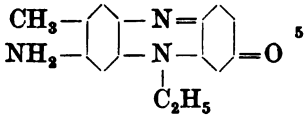
Aminooxyphenazin: gibt gut lösliche und relativ echte Schwefelfarbstoffe.

 [3]

Satranol: führt zu absolut unechten Schwefelfarbstoffen.

 [4]

Phenosafraninon: sein Schwefelfarbstoff ist schwer löslich.

 [5]

N-Äthylaminooxytolazin: führt zu einem äußerst schwer löslichen Schwefelfarbstoff.

---

[1] D. R. P. 179 961.
[2] D. R. P. 126 175.
[3] D. R. P. 126 175.
[4] D. R. P. 168 516.
[5] D. R. P. 181 125.

IV. Die Cachou-de-Laval-artigen Schwefelfarbstoffe.

Wichelhaus[1] hat in neuerer Zeit einige Arbeiten publiziert, die geeignet sind, einige Aufklärung auch über das völlig dunkle Gebiet der *Croissant-Bretonnière*schen Farbstoffe zu bringen. Wie bekannt, entstehen diese Cachou-de-Laval-Farbstoffe durch Erhitzen cellulosehaltiger Abfälle mit schwefelabgebenden Substanzen auf hohe Temperaturen. *Wichelhaus* untersuchte nun die Einwirkungsprodukte des Schwefels ebenfalls auf stickstofffreie Körper (siehe *Möhlau*), und zwar wählte er zu diesem Zwecke eine Anzahl natürlicher Farbstoffe wie z. B. Brasilin, Maclurin, Hämatoxylin sowie künstliche stickstofffreie Farbstoffe wie Fluorescein, Aurin usw., und erhitzte sie mit Schwefel allein während 6 bis 8 Stunden auf 250 bis 300°, wobei er unter Luftabschluß arbeitete und die abgehenden Gase kontrollierte. Er erhielt sehr echte braune bis schwarze Schwefelfarbstoffe und konnte feststellen, daß der Sauerstoffgehalt dieser Körper in demselben Maße abgenommen hatte, als ihr Schwefelgehalt gestiegen war. Da nun *Croissant* und *Bretonnière* von Materialien ausgegangen waren, die im wesentlichen aus Cellulose bestanden, da ferner Holz (also vorwiegend Cellulose) trocken destilliert, phenolartige Verbindungen liefert, die, oxydiert, Farbstoffe, wie z. B. Coerulignon, geben, und weil schließlich solche Farbstoffe in der Schwefelschmelze ebenfalls braune bis schwarze Schwefelfarbstoffe geben, so schloß *Wichelhaus*, daß man sich die Cachou-de-Laval-Farbstoffe wie folgt entstanden denken kann:

Reine Cellulose gibt beim Destillieren Phenol[2], Phenol gibt oxydiert Phenochinon[3] von der Formel $C_{18}H_{14}O_4$, das drei Benzolreste enthält und beim Erhitzen mit Polysulfid unter Druck bei 220° einen braunen, in Soda und Ammoniak unlöslichen und 12% S, 75% C und 5% H enthaltenden Schwefelfarbstoff gibt. Die Cachous sind demnach entstanden durch Schwefelung der Phenole, die ihrerseits intermediär aus der Cellulose entstanden und zu mehrkernigen Komplexen zusammenoxydiert sind.

Zusammenfassend kann man daher über die Konstitution der Schwefelfarbstoffe folgendes sagen[4]:

Durch die Schwefelschmelze werden in eine organische Substanz Mercaptangruppen eingeführt: in Orthostellung zu vorhandenen Amino- oder Oxygruppen, oder an prädestinierten Stellen, wo sich Halogen oder sonst leicht austauschbare Gruppen befinden. Ist die Möglichkeit geboten, so erfolgt Ringschluß mit dem Mercaptanschwefel als ringbildendem Element und es entstehen Thiodiphenylamin-, Thiazol- und vielleicht

---

[1] Ber. **40**, 126 und **43**, 2926.

[2] *Cross* und *Bevan:* Cellulose an outline etc. **1903**, 68.

[3] *Wichelhaus:* Ber. **5**, 248; vgl. *K. H. Mayer:* Ber. **42**, 1149.

[4] Allgemeine Angaben über Konstitucion der Schwefelfarbstoffe außer in der in Vorstehendem angegebenen Literatur bei: *Friedländer:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1906**, 615; *H. Muraour:* Rev. chim. pure et appl. **1908**, 113 bis 123; Zeitschr. f. angew. Chemie **1908**, 2430; *A. Römer:* Streifzug in das Gebiet der Vidalfarben. Färber-Ztg. **1900**, 369 und 393.

auch andere schwefelhaltige Ringkomplexe, die den stabilen Grund des Schwefelfarbstoffes bilden. Die nicht zur Ringbildung verbrauchten Mercaptangruppen bleiben als solche erhalten, bedingen die Löslichkeit des Schwefelfarbstoffes in Schwefelalkalien und geben durch ihre leichte Oxydierbarkeit Anlaß zur Bildung der unlöslichen Disulfide, wie sie im Schwefelfarbstoff auf der Faser vorliegen; oder sie nehmen weiteren Schwefel auf und es bilden sich Polysulfidketten, die im Verlauf der Schmelze auseinanderfallen, um sich an anderen Stellen wieder zu bilden. Dadurch wird das System einer stabilen Lage entgegengeführt, die durch die Unterbrechung der Schmelze gegeben ist. Der Schwefelfarbstoff des Handels stellt eine bestimmte Phase dar, bis zu der die Schwefelung eines Ausgangsmaterials unter den als günstig erkannten Bedingungen gelangt ist.

Organische Ausgangsmaterialien.

Von der großen Zahl organischer Substanzen, die in den großen Anilinfarbenfabriken als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe dargestellt werden, dürfte es kaum eine geben, die man noch nicht auf ihe Überführbarkeit in Schwefelfarbstoffe geprüft hätte. Die Verschiedenartigkeit der Produkte verursacht einige Schwierigkeiten der Einteilung. Diese wurde in engem Zusammenhang mit der Rubrizierung der Patentauszüge (S. 362) getroffen. Es wird daher nach einigen allgemeinen Angaben über Oxydation, Reduktion, Nitrierung usw. die Beschreibung der Ausgangsmaterialien in derselben Reihenfolge stattfinden, wie die Patentauszüge angeordnet sind; zusammengehörige Körper wurden nach Möglichkeit nebeneinander beschrieben. Es werden demnach zuerst die Benzolderivate mit 2, 3, 4 Substituenten, ihre Harnstoffe und Thioharnstoffe besprochen werden; ihnen schließen sich die Naphthalinderivate an usw. In erster Linie wurden die verstreuten Angaben der Patentliteratur und die technischen Verfahren gesammelt und berücksichtigt. Körper wie p-Aminophenol, Dinitrochlorbenzol-Kondensationsprodukte, Thiosulfosäuren, Indophenole und andere für die Schwefelfarbstoffdarstellung besonders wichtige Ausgangsmaterialien erfuhren gründliche Bearbeitung. Häufig sind die in den Patentauszügen (siehe S. 365 ff.) angegebenen Ausgangsmaterialien Isomere oder Homologe der in vorliegendem Kapitel beschriebenen Körper, die Zahlen in den eckigen Klammern der Patentauszüge beziehen sich dann auf die allgemeine Darstellungsmethode der betreffenden Körperklasse.

Allgemeine Methoden.

In der nun folgenden allgemeinen Übersicht über die Methoden der Darstellung von Ausgangsmaterialien finden sich Hinweise nur auf jene Verfahren, die in Beziehung zu dem folgenden speziellen Teil und zu den Schwefelfarbstoffen stehen.

A. Chlorierung.

Im allgemeinen entstehen beim Chlorieren stets neben den erstrebten niedrig halogenisierten Körpern auch höher gechlorte, sogar dann, wenn das Halogen in geringerer Menge verwendet wird, als die Theorie es verlangt[1]. Technisch wird daher stets frisches Ausgangsmaterial zugeführt und für schnelle Entfernung des chlorierten Produktes samt unverändertem Ausgangsmaterial gesorgt.

[1] D. R. P. 142 939.

Chlor tritt bei Siedehitze in die Seitenkette, in der Kälte in diffusem Licht oder bei Gegenwart von Überträgern in den Kern ein, das nächste Chloratom an das dem zuerst eingetretenen benachbarte Kohlenstoffatom. Nitrierte Körper nehmen Chlor schwer auf[1].

Man chloriert: 1. direkt mit Chlor, das, elektrolytisch dargestellt, flüssig in den Handel kommt[2], durch Einleiten in ein Lösungsmittel, das die Substanz gelöst enthält, z. B. in Eisessig (Acet-p-toluid[3]) oder Nitrobenzol[4] (p-Chlorsalicylsäure) oder Schwefelsäure, Tetrachlorkohlenstoff (o-Chlorphenol[5]).

2. Mit Chlor in statu nascendi; durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Chlorate (Monochlor-m-acettoluid[6]), siehe die Darstellung von chloriertem Oxydinitrodiphenylamin aus p-Amino-o′-p′-dinitrodiphenylamin[7] (zugleich Oxydation der NH_2-Gruppe), oder o-Chlorphenol aus p-Phenolsulfosäure[8].

3. Bei Gegenwart von Überträgern bei möglichstem Ausschluß von Wasser[9] (symmetrisches Dinitrochlorbenzol[10]).

4. Auf indirektem Wege durch Ersatz der Aminogruppe über die Diazoverbindung durch Chlor[11] nach *Sandmayer-Gattermann*[12].

5. Mit Antimon-[13] oder Phosphorpentachlorid; letzteres zur Darstellung der Chloride über die Sulfochloride[14].

6. Mit Chlorschwefel und mit Thionylchlorid, die daneben aber auch schwefelnd wirken können[15].

7. Mit Chlorkalk und Hypochloriten der Alkalien. (Darstellung von o-o′-Dichlorphenol D. R. P. 161665.)

B. Nitrierung.

Technisch wird mit Salpetersäure verschiedener Konzentration, meistens in konzentriert schwefelsaurer Lösung, nitriert (neuerdings in kontinuierlichem Betriebe[16]), zuweilen auch mit Kalisalpeter und Schwefelsäure[17].

Die vorhandene Nitrogruppe dirigiert eine neu eintretende in Meta-, die vorhandene Oxygruppe in Para- und Orthostellung. Die Salpetersäure wirkt aber auch oxydierend; diese Wirkung tritt jedoch gegenüber der ni-

[1] *Lobry de Brun:* Ber. **24**, 3749.
[2] D. R. P. 50 329.
[3] Annalen **168**, 196.
[4] F. P. 314 134.
[5] D. R. P. 155 631.
[6] Ber. **33**, 2503.
[7] *Reverdin* und *Crépieux:* Ber. **36**, 3262.
[8] D. R. P. 141 751.
[9] *Seelig:* Annalen **237**, 179.
[10] D. R. P. 108 165.
[11] Ber. **17**, 1633.
[12] Ber. **23**, 1218.
[13] D. R. P. 168 042.
[14] D. R. P. 98 030.
[15] D. R. P. 59 062, 71 425, 103 646.
[16] D. R. P. 201 623.
[17] D. R. P. 91 314.

trierenden mit sinkender Temperatur völlig in den Hintergrund. Die Nitrierung wird begünstigt durch die Anwesenheit von Sulfogruppen und Chloratomen im Kern, ein Umstand, der für die Darstellung der Dinitrochlorbenzole in Betracht kommt. Vorhandene Aminogruppen werden während der Nitrierung leicht durch Oxydation zerstört; man nitriert Amine daher entweder bei großem Schwefelsäureüberschuß[1] oder durch Eintragen der Aminonitrate in Schwefelsäure[2] oder durch Besetzung der Aminowasserstoffe durch Säureradikale oder Alkyle[3] oder man nitriert ihre Bisulfitverbindungen[4]. Die in der Salpetersäure vorkommende salpetrige Säure kann besonders beim Nitrieren von Aminen zu Nebenreaktionen (Bildung von Diazoverbindungen u. dgl.) führen. Sie wird nach *Million*[5] durch Aufkochen der Salpetersäure mit Harnstoff zerstört: $CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2\,N_2 + 2\,H_2O$.

Nitriert wird:

1. Mit rauchender oder konzentrierter Salpetersäure, für deren Konzentration die spez. Gewichte als Kennzeichen angegeben werden.

2. Mit verdünnter Salpetersäure; z. B.: Phenol-p-sulfosäure gibt, mit ihr gekocht, 2:4-Dinitrophenol- und 2:6-Dinitro-1-phenol-4-sulfosäure[6], p-Tolylsulfo-o-toluid gibt p-[7] und o-Nitroderivate[8].

3. Mit Eisessig als Verdünnungsmittel[9]: Dinitrocarbazol[10] oder Nitro-m-kresol aus m-Kresol[11].

4. Mit Diacetyl-o-salpetersäure[12] wird Benzylidenanilin in p-Nitranilin übergeführt[13].

5. Mit Misch- oder Nitriersäure. Dies ist das wichtigste Nitrierungsmittel der Technik und besteht aus einem Gemenge von konzentrierter monohydratischer oder rauchender Schwefelsäure mit starker Salpetersäure. Die Schwefelsäure hat die Aufgabe, das bei der Reaktion entstehende Wasser aufzunehmen, zuweilen aber auch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure aufzuheben. Zur Nitrierung von Körpern, die, wie z. B. Phenol, leicht Isomere geben (je 50% der Ortho- und Paraverbindung), geht man von ihren Derivaten aus[14], im vorliegenden Fall von der p-Sulfosäure und erhält so ausschließlich o-Nitrophenol[15].

---

[1] Ber. **17**, 561.
[2] D. R. P. 30 889 und Ber. **26**, 477.
[3] D. R. P. 65 212, 66 060, 141 893.
[4] D. R. P. 72 173.
[5] Ann. de Chim. et de Pharm. [3] **6**, 37.
[6] D. R. P. 121 427.
[7] D. R. P. 157 859 und 163 516.
[8] D. R. P. 164 130. — Ebenso aus o-Nitrophenol: 2,4- neben 2,6-Dinitrophenol. Annalen **167**, 100.
[9] Bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid: Ber. **39**, 3901.
[10] Ber. **25**, 132.
[11] Annalen **259**, 210.
[12] *Pictet:* D. R. P. 137 100.
[13] D. R. P. 72 173.
[14] *Armstrong:* Ber. **19**, 52.
[15] D. R. P. 43 515.

Drei Beispiele für Nitrierungen (speziell für Schwefelfarbstoff-Ausgangsmaterialien).

I. 75,6 Teile Aminophenolsulfosäure werden in 320 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, dann läßt man zwischen 0 und —5° ein Gemisch von 40 Teilen Salpetersäure von 40° Bé und 40 Teilen Schwefelsäuremonohydrat unter Rühren zutropfen. Man gießt dann auf Eis, filtriert die abgeschiedene Nitroaminophenolsulfosäure und wäscht neutral[1].

II. 1 Teil Dinitrodiphenylamin, 2 Teile Wasser und 2 Teile Salpetersäure (spez. Gewicht 1,2) werden erwärmt, bis die rote Farbe in Gelb übergegangen ist. Dann wird filtriert und das Trinitrodiphenylamin neutral gewaschen[2].

III. Dichlorbenzol oder Dinitro-m-dichlorbenzol wird in ein Gemenge von 280 Teilen Salpetersäure und 800 Teilen Oleum von 23% Anhydritgehalt eingetragen und 3 Stunden auf 140 bis 145° erhitzt. Das gebildete 2 : 4 : 6-Trinitro-1 : 3-dichlorbenzol wird durch Ausgießen auf Eis völlig ausgefällt[3].

C. Oxydation.

In der Technik wird meistens mit Metallsalzen oder Superoxyden in saurer oder mit unterchlorigsauren Salzen in alkalischer Lösung oxydiert. Neuerdings kommen auch elektrolytische[4] Methoden in Aufnahme. Man oxydiert mit:

1. Braunstein in saurer, neutraler, alkalischer, auch in alkoholischer und konzentriert schwefelsaurer Lösung[5]: in letzterem Falle wird allerdings zuweilen eine vorhandene Sulfogruppe gegen Hydroxyl ersetzt (wie in der Kalischmelze[6]). Besonders wichtig ist die Mangansuperoxydoxydation für den Aufbau der Azine[7].

2. Eisenchlorid wird in wässeriger oder essigsaurer Lösung verwendet; in letzterem Falle wird stets Salzsäure frei.

3. Ferricyankalium hat in ätzalkalischer oder Sodalösung als Oxydationsmittel ($2\,Fe(CN)_6K_3 + 2\,KOH = 2\,Fe(CN)_6K_4 + H_2O + O$) einige Bedeutung bei der Darstellung von Indophenolen, auch werden Nitrosoverbindungen derart zu Nitroverbindungen oxydiert.

4. Chlorkalk, als filtrierte Lösung verwendet, und Natriumhypochlorit, am einfachsten erhaltbar aus einer Chlorkalksuspension durch Umsetzen mit Sodalösung, sind besonders wichtige Oxydationsmittel für die Indophenolbildung (siehe S. 158).

---

[1] D. R. P. 113 337.

[2] D. R. P. 105 632; siehe D. R. P. 234 742.

[3] D. R. P. 137 108.

[4] Unter Hinzufügen von Titan- und Vanadiumsalzen, *Höchst:* D. R. P. 172 654; dazu *Knecht:* Ber. **36**, 166; *Schmidt* und *Baldenspenger:* Monit. scient. **1879**; *Sherard:* Cower Coles Chem. News **79**, 147 und Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 156.

[5] D. R. P. 68 123, 84 893, 102 638.

[6] F. P. 275 863.

[7] Ber. **26**, 2973.

5. Luft bewirkt, in die alkalische Lösung der Schwefelfarbstoffleukoverbindungen eingeleitet, deren Oxydation zum Farbstoff, ebenso auf der Faser; sie oxydiert auch das Komponentengemisch zu Indophenolen usw.

D. Reduktion.

Das wichtigste technische Reduktionsmittel ist das Eisen; die anderen Metalle, Zink und allenfalls auch Zinn ausgenommen, treten vollständig zurück. Als wichtige Reduktionsmittel für Zwecke der Schwefelfarbstoffdarstellung und der Darstellung der Ausgangsmaterialien hierfür reihen sich an: Schwefelnatrium, Natriumpolysulfid, Natriumsulfhydrat, Schwefelwasserstoff, ferner Natriumbisulfit, Schwefeldioxyd und Traubenzucker.

1. Eisen, meistens in Gegenwart von Säuren[1] verwendet, verdrängt auch in den Laboratorien die anderen Metalle, da es keine Doppelverbindungen mit Basen eingeht, in der stark verdünnten sauren Lösung keine Verseifung herbeiführt und leicht aus der Lösung zu entfernen ist: man trägt die Nitroverbindung[2] in das kochende Gemenge von Eisen, Wasser und Essigsäure (es werden für ein Grammolekül einer Nitrogruppe 300 bis 400 g Eisenspäne und 30 g 50proz. Essigsäure gerechnet) portionenweise ein und wartet vor jedesmaligem Zugeben die Entfärbung der durch die geschmolzene oder gelöste Nitroverbindung gefärbten Flüssigkeit ab. Meist genügt die Reaktionswärme zur Beendigung der Reduktion. Wenn die Substanz es verträgt, kann das gebildete essigsaure Eisen durch Weiterkochen der Reduktionsbrühe zerstört werden, sonst wird mit Soda das Eisen gefällt und kochend heiß filtriert. Aus dem Filtrate wird die Base durch Neutralisation oder Aussalzen gewonnen. Schwer lösliche Basen müssen dem Eisen mit Alkohol entzogen werden. Die Reduktionsreaktion ist folgende: $RNO_2 + 3\,Fe + 6\,HCl = 3\,FeCl_2 + 2\,H_2O + RNH_2$; nun zersetzt sich jedoch: $FeCl_2 + 2\,RNH_2 + 2\,H_2O$ in: $Fe(OH)_2 + 2\,RNH_2 \cdot HCl$; und $2\,RNH_2 \cdot HCl + Fe = FeCl_2 + H_2 + 2\,RNH_2$. Aus diesen Gleichungen ist ersichtlich, warum man mit den geringen Säuremengen auskommt[3]. Die Methode kann auch zur partiellen Reduktion von Dinitro- zu Nitroaminoverbindungen verwendet werden[4]. In Gegenwart von Alkali wirkt Eisen als gutes Reduktionsmittel auf Nitro-, Azoxy-, Azokörper u. dgl. ein[5].

2. Zink wird in saurer Lösung nicht nur der größeren Kosten, sondern auch der stürmischen Reduktionswirkung wegen selten angewendet. Dagegen dient Zinkstaub zur Reduktion von Indokörpern, wenn sie in saurer Oxydation entstanden waren. Seine Wirkung wird durch „Aktivierung" mit elektropositiven Metallen erhöht (Verkupferung mit 4% Kupfervitriol[6]).

---

[1] *Nietzky:* Ber. **28**, 2969, verwandte 20proz. HCl, doch genügen weit geringere Mengen.

[2] D. R. P. 77 192; und spezieller Teil dieses Kapitels (S. 112).

[3] Andere Deutungen: *Witt:* Chem.-Ind. **1887**, 218 und *Wohl:* Ber. **27**, 1817.

[4] D. R. P. 67 018.

[5] F. P. 314 699 und D. R. P. 138 496.

[6] D. R. P. 84 891.

Zinkstaub wird in essig- oder mineralsaurer Lösung (Thiophenoldarstellung über die Sulfinsäuren nach *Gattermann*[1]), auch in konzentriert schwefelsaurer[2] oder in alkalischer Lösung angewendet. Bei Gegenwart von Alkohol kann man im letzteren Falle leicht vom o-Nitroanilin zum o-Phenylendiamin gelangen[3].

3. Schwefel wirkt als Reduktionsmittel zuweilen beim Erhitzen mit der zu reduzierenden Substanz; so wird, wie im Kapitel Schwefelung organischer Körper geschildert wurde, Phenylsulfid in Disulfid verwandelt und aus $C_6H_5—SO_2—C_6H_5$ Phenylsulfid erhalten[4]. Auch in rauchender Schwefelsäure gelöst (Schwefelsesquioxyd) wirkt er reduzierend, ebenso wie Schwefelwasserstoff und Chlorschwefel in derselben Lösung (siehe Naphthazarin und Dinitronaphthalin S. 16, 30 und 195).

4. Schwefelwasserstoff wirkt kräftig reduzierend nur in statu nascendi.

5. Schwefelnatrium, als Reduktionsmittel das Grundelement der Schwefelfarbstoffdarstellung (Schwefelammonium, Schwefelkalium und Natriumdisulfid[5] finden kaum Verwendung[6]), wirkt durch seine gleichzeitig erfolgende hydrolytische Spaltung in $NaSH + NaOH$, so daß es auch ohne Alkalizusatz wirksam zu sein vermag; doch ist Laugenzusatz zuweilen von Vorteil, da er die Ausbeute steigert und die Bildung von Nebenprodukten vermieden wird. *Vidal* konnte so ohne gleichzeitige Bildung von Schwefelfarbstoff Oxyazobenzol, 1 : 2 : 4- und 1 : 2 : 6-Dinitrophenol und ähnliche Körper zu p-Aminophenol bzw. Diaminophenolen usw. reduzieren[7]. Besonders intensiv wirkt Schwefelnatrium in geschmolzenem Zustande bei Temperaturen ab 110°, wo die Reduktion schwer reduzierbarer Nitrogruppen, z. B. jener des Dinitrodiphenylamins, beginnt[8]. In alkoholischer Lösung gelangt man ebenso wie in wässeriger Lösung aus Dinitrokörpern zu Nitroaminoprodukten. (Siehe S. 216.)

6. Schwefeldioxyd gelangt meistens in Form der Bisulfitverbindung zur Verwendung und dient dann zur Hintanhaltung von Luftoxydationswirkungen, z. B. bei Darstellung von Leukoverbindungen oder als Reinigungsmittel (Immedialreinblaubisulfidverbindung[9]), zuweilen auch zur Einführung von Sulfogruppen[10] und Thiosulfosäureresten (S. 44 ff.).

7. Traubenzucker wird selten angewendet (siehe Dinitronaphthalin).

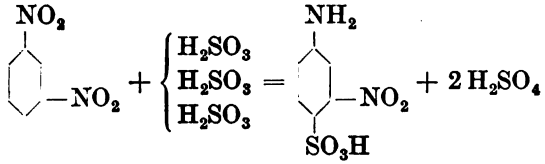
---

[1] Ber. **32**, 1147.
[2] D. R. P. 96 583.
[3] *Hinsberg* und *König:* Ber. **28**, 2947.
[4] Ber. **26**, 2813.
[5] D. R. P. 144 809; es reagiert mit $R \cdot NO_2 + H_2O = R \cdot NH_2 + Na_2S_2O_3$.
[6] D. R. P. 119 280; Compt. rend. **36**, 421, Pikraminsäure aus Pikrinsäure; *Kehrmann:* Ber. **28**, 1707: Darstellung der beiden Nitrodiamine aus 1-Amino-2 : 4-dinitrobenzol.
[7] D. R. P. 95 755 = F. P. 264 511.
[8] D. R. P. 139 568.
[9] D. R. P. 135 952.
[10] D. R. P. 135 410.

E. Sulfierung[1].

Sulfiert wird mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen mit oder ohne Zusätzen. Die Stärke der rauchenden Schwefelsäure wird in Prozenten ihres Gehaltes an Anhydrit angegeben. Die Schwefelsäure wirkt oft zerstörend auf die Substanzen ein; man geht dann entweder von widerstandsfähigen Derivaten aus oder führt die Sulfogruppen auf indirektem Wege ein, z. B. durch Oxydation der Thiophenole[2]. Nach *E. Lambertz*[3] wendet man zum Sulfieren auch das durch Erhitzen von Bisulfat mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Polysulfat $MeH_3(SO_4)_2$ an; Benzol gibt so auf dem Wasserbade die Mono-, bei 200 bis 240° die Di-(meta), bei 280 bis 300° die Trisulfosäure, Anilin bei 200° Sulfanilsäure[4]. Die Abscheidung der Sulfosäuren erfolgt nach dem Verdünnen bei Schwerlöslichkeit entweder von selbst oder als Natriumsalz durch Aussalzen mit NaCl, oder durch Auskalkung und Zersetzung der erhaltenen Kalksalze.

Schweflige Säure oder ihre Salze können ebenfalls zur Darstellung von Sulfosäuren dienen; man erhält z. B. aus Nitrosophenol Aminophenolsulfosäure[5], diazotierte primäre aromatische Amine geben Sulfinsäuren[6]. Mit neutralem Sulfit erhält man ebenfalls leicht Sulfosäuren, ohne befürchten zu müssen, daß vorhandene Halogenatome eliminiert werden; doch erfolgt bei dieser Art der Sulfierung zuweilen Austausch einer Nitro- gegen eine Hydroxylgruppe[7].



Über die weiteren Methoden zur Darstellung von Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe (Kondensation, Alkylierung u. dgl.) wird im speziellen Teil von Fall zu Fall berichtet werden.

Spezieller Teil.

Gruppe I: Benzolderivate.

1. Zwei Substituenten.

a) Nitrosoverbindungen und Phenoläther.

Von älteren Verfahren zur Darstellung von Nitrosophenol (Chinonoxim) wären z. B. folgende anzuführen: Nitrosierung bei Gegenwart von Metall-

[1] Vgl. *Wichelhaus:* Sulfurieren usw. Leipzig (O. Spamer) 1911, in vorliegender Sammlung.

[2] *Gattermann:* Ber. **32**, 1139.

[3] D. R. P. 113 784.

[4] Über Toluolsulfierung: D. R. P. 68 708 und 137 935.

[5] D. R. P. 71 368.

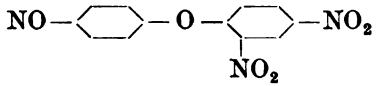
[6] D. R. P. 95 830.

[7] D. R. P. 86 097 und *Nietzky:* Ber. **29**, 2448.

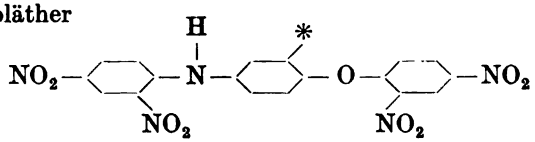
salzen und Zerlegung der gebildeten Nitrosometallverbindungen durch Schwefelsäure[1]. Das Verfahren kam später modifiziert nur für die Herstellung des Nitroso-β-naphthols in Betracht[2]. Ferner: Aus sekundären aromatischen Aminen durch Umlagerung der Nitrosamine[3]. Durch Verseifung nitrosierter Acetylverbindungen aromatischer Amine: man erhält so p-Nitroso-m-aminophenol, Nitroso-m-amino-p- und o-Kresol[4]. Durch Einwirkung von Persulfosäure auf Anilin in verdünnt schwefelsaurer Lösung[5]: Ferner elektrolytisch[6] oder aus Phenol mit Nitrosylschwefelsäure[7] (vgl. *Nietzky-Gattermann*[8]). Technisch: 94 kg Phenol werden in 1000 l Wasser und 85 kg konzentrierter Natronlauge gelöst. Nach Hinzufügen einer Lösung von 75 kg Natriumnitrit in 300 l Wasser und 1000 kg Eis läßt man innerhalb $1^1/_2$ Stunden ein Gemenge von 235 kg konzentrierter Schwefelsäure und 650 kg Eis zufließen. Die Temperatur soll möglichst $+5°$ nicht übersteigen. Der Niederschlag wird abgesaugt, geschleudert und an der Luft getrocknet. Der Gehalt der Paste wird durch Reduktion einer gewogenen Probe und Titration des erhaltenen p-Aminophenols bestimmt[9].

Durch Reduktion des p-Nitroso-o-kresols mit einer unzureichenden Schwefelnatriummenge (gleiche Gewichtsteile) bei maximal 125° erhält man ein Produkt unbekannter Konstitution[10] (Ausgangsmaterial für einen schwarzen Schwefelfarbstoff).

Molekulare Mengen Nitrosophenol und 1 : 2 : 4-Chlordinitrobenzol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Acetat 12 Stunden bei 50° kondensiert geben Chinonoximdinitrophenyläther[11].



der schon durch gelinde Reduktion in p-Aminophenol und 1 : 2 : 4-Dinitrophenol zerfällt. Ebenso erfolgt die Darstellung des Toluchinonoximäthers[12]. Der Phenoläther



* eventuell: $-SO_3H$

wird erhalten durch Kondensation von 2 Mol. Chlordinitrobenzol mit 1 Mol. p-Aminophenol oder aus molekularen Mengen Oxydinitrodiphenylamin und

[1] D. R. P. 25 469.
[2] *Henriques-Illinski:* Ber. **15**, 1816; **18**, 704.
[3] D. R. P. 40 379.
[4] D. R. P. 86 068; Ber. **20**, 2479.
[5] D. R. P. 110 575.
[6] D. R. P. 192 519.
[7] Annalen **188**, 360.
[8] Ber. **21**, 429.
[9] Annalen **277**, 94.
[10] D. R. P. 197 165.
[11] D. R. P. 144 765.
[12] D. R. P. 148 280.

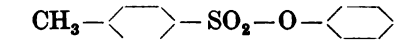
p-Aminophenol[1]. Die Chlornitrobenzolsulfosäuren geben ähnliche Kondensationsprodukte. Di-, Tri- und Tetranitrophenoläther erhält man aus den Halogennitrokörpern durch Kondensation mit Phenol, die Pentanitroverbindung wird jedoch durch Weiternitrieren des Tri- oder Tetraphenoläthers erhalten[2].

b) Nitrochlorbenzole.

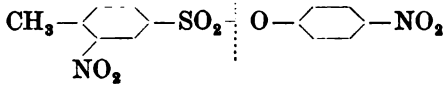
Beim Nitrieren von Chlorbenzol entsteht ein Gemenge von o- und p-Nitrochlorbenzol, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden[3]. Die Fraktionen (o-Verbindung Siedep. 245,5°, p-Verbindung Siedep. 238,5°) werden fraktioniert krystallisiert. Oder man trennt beide durch Behandeln mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohols[4]. Die m-Nitrohalogenbenzole erhält man auf indirektem Wege aus m-Nitroanilin durch Ersatz der Aminogruppe gegen Halogen.

c) Nitrotoluole (Toluidine), Nitrophenole und Nitrokresole[6].

Das beim Nitrieren von Toluol entstehende Gemenge der o- und p-Verbindung kann man beispielsweise durch fraktionierte Reduktion mit Schwefelnatrium trennen und erhält so o-Nitrotoluol neben p-Toluidin[5]. Phenol, direkt nitriert, gibt 50% o- und 50% p-Verbindung; man gelangt daher zweckmäßiger auf Umwegen zu den reinen Verbindungen. p-Nitrophenol wird aus Phenol erhalten durch Kondensation mit Toluolsulfochlorid in ätzalkalischer Lösung zum Ester:



Dieser wird, mit Salpeter verrieben, in konzentrierter Schwefelsäure zur o-p'-Dinitroverbindung nitriert.



Der Dinitroester wird mit Ätznatron in Nitrotoluolsulfosäure und p-Nitrophenol gespalten[7].

o-Nitrophenol entsteht durch Nitrieren von Phenolsulfosäure und Abspaltung der Sulfogruppe in schwefelsaurer Lösung mit überhitztem Wasserdampf[8]. 4-Nitroso-2-kresol enthält man aus einer schwefelsauren Lösung des 4-Nitro-2-toluidins durch Diazotieren und Verkochen[9], die Nitro-m-kresole (4- und 6-) werden nach *Städel* und *Kolb*[10] dargestellt durch Nitrieren von

[1] D. R. P. 111 892.
[2] D. R. P. 81 970.
[3] D. R. P. 97 013, *Griesheim.*
[4] D. R. P. 137 847.
[5] D. R. P. 92 991, *Clayton Comp.*; ferner 78 002 und 158 219, *Höchst.* Über m-Toluidin und die Acetyltoluidine siehe die Handbücher.
[6] Über Derivate des p-Nitrophenols siehe *Kollrepp:* Annalen **234**, 11.
[7] D. R. P. 91 314, *Soc. du Rhône*; siehe *Schiaparelli:* Gazz. chim. ital. **11**, 76.
[8] D. R. P. 43 515, *Bayer.*
[9] *A. Denninger*; Journ. f. prakt. Chemie **40**, 298; Ber. **23**, 3636 und **17**, 269.
[10] Annalen **259**, 210.

m-Kresol in Eisessiglösung mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,5) unter 0°. Durch Dampfeinleiten in das Reaktionsgemenge erhält man aus 140 Teilen m-Kresol: 51 Teile flüchtige und 65 Teile nichtflüchtige Nitroverbindung. Durch Reduktion entstehen die Aminokresole. p-Amino-o-kresol erhält man aus dem o-Kresol des Teers durch Nitrosierung und Reduktion der Nitrosoverbindung mit Eisen und Eisenvitriol[1] (Ausgangsmaterial für Vidalschwarz II), o-Kresol-4-sulfosäure aus o-Kresol durch Sulfieren mit Vitriolöl[2] oder aus o-Toluidin-4-sulfosäure durch Diazotieren und Verkochen oder Eintragen der Diazoverbindung in Oleum[3].

d) Aminophenole und Derivate.

Aminophenole entstehen durch Reduktion der Nitrophenole (siehe vorigen Absatz). p-Aminophenol wird nach *Vidal*[4] erhalten, wie S. 111 beschrieben; oder aus Nitrobenzol in konzentrierter schwefelsaurer Lösung durch 10stündige Behandlung mit Zinkstaub bei 50 bis 80°. Hierbei tritt eine Hydroxylgruppe ein und es entsteht p-Aminophenol, ebenso aus m-Nitrobenzoesäure p-Aminosalicylsäure[5]. Oder aus p-Aminobenzolsulfosäure durch Erwärmen der konzentriert schwefelsauren Lösung mit Braunstein, wobei Austausch der Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe erfolgt[6]. Von älteren Verfahren[7] abgesehen wird p-Aminophenol ferner durch elektrolytische Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen dargestellt[8].

In einer Reihe von Patenten wurden ferner der *Bad. Anilin- und Sodafabrik* Verfahren zur Darstellung von Aminen und Phenolen der Benzol- und Naphthalinreihe geschützt, die hier im Zusammenhang aufgeführt werden; später wird noch öfter auf diese Verfahren hingewiesen[9]. Die Körper bilden sich in umkehrbarer Reaktion aus Phenolen bzw. Aminen über die Schwelfigsäureester nach folgendem Schema: Phenol + Sulfit gibt Schwefligsäureester; Schwefligsäureester + Ammoniak = Aminokörper; (Schwefligsäureester + Alkylamin = Alkylaminokörper; Schwefligsäureester + Dialkylamin = Dialkylaminokörper). Umgekehrt: Aminokörper + Sulfit = Schwefligsäureester; Schwefligsäureester + Alkali = Phenol. Die Reaktion ist sehr allgemeiner Anwendung fähig: p-Phenylendiamin gibt so p-Aminophenol, Resorcin gibt, statt mit Ammoniak mit Ammoniumsulfit

[1] E. P. 12 680/01.

[2] Ber. **20**, 3210 und Zeitschr. f. Chemie **1869**, 621.

[3] *Hayduk:* Annalen **174**, 343. — p-Nitrotoluolsulfamid siehe Noyes, Americ. Chem. I, 8, 168.

[4] D. R. P. 95 755.

[5] D. R. P. 96 853, *Höchst.*

[6] *Vidal:* F. P. 275 863.

[7] Zum Beisp. D. R. P. 83 433, 82 426; Journ. f. prakt. Chemie **51**, 438 usw.

[8] D. R. P. 75 260 und Zusatz 78 829 (Nitroaminokörper); 81 625 (Nitroso- und p-Nitroalkylanilin); Kohlekathoden D. R. P. 150 800, 154 086 (*Darmstädter*), Ausbeute 80% gegen 40% bei Anwendung von Kupferkathoden, und 30% bei Anwendung von Zinnkathoden. — Weitere Literatur für elektrolytische Darstellung z. B. *Gattermann:* Ber. **26**, 1844 und 2810; **27**, 1927; *Friedländer:* Ber. **26**, 177; *Häussermann* und *Elbs:* Chem.-Ztg. **1893**, 129 und 209.

[9] D. R. P. 115 335, 126 136, 117 471, 121 683.

$(NH_4)_2SO_3$ behandelt, m-Aminophenol usw. — Technisch wird p-Aminophenol erhalten aus Anilin durch Acetylieren (auch mit verdünnter Essigsäure unter Druck[1] 30 Stunden bei 150 bis 160°) zu Acetanilid, Nitrieren, Verseifen mit 2 Mol. Lauge, Ansäuern und Reduzieren des p-Nitrophenols mit Eisen und Essigsäure. Oder aus p-Nitrochlorbenzol durch Erhitzen mit Lauge oder Kalk unter Druck und Reduktion des entstandenen p-Nitrophenols. Oder, nach einem allgemein anwendbaren neueren Verfahren, durch Erhitzen von p-Chlorphenol mit Ammoniak unter Zusatz von Kupfersalzen unter Druck[2].

3-Chlor-4-amino-1-phenol kann aus m-Chlorphenol durch Nitrieren mit Salpetersäure von 33° Bé unter +15° und nachfolgender Reduktion erhalten werden[3]. — 4-Chlor-2-aminophenol: Ann. Suppl. 7, 193. — 2-Chlor-4-aminophenol: Ann. 234, 6.

m-Aminophenol entsteht aus Resorcin durch 12stündiges Erhitzen mit Ammoniak (Alkyl-m-aminophenol aus Resorcin mit Dialkylamin statt Ammoniak) auf 200° unter Druck[4], oder aus m-Phenylenoxaminsäure durch Diazotieren und Verkochen, wobei sich gleichzeitig Oxalsäure abspaltet[5]. Technisch erhält man es, ebenso wie seine Alkylderivate, aus m-Aminobenzolsulfosäure durch die Alkalischmelze: 10 Teile Sulfosäure werden in eine 270° heiße Schmelze von 20 Teilen Ätznatron und 4 Teilen Wasser eingetragen. Nach einstündigem Erhitzen auf 280 bis 290° läßt man erkalten und verdünnt mit Wasser[6]. Ebenso entstehen die Alkylderivate[7] aus Alkyl-m-aminobenzolsulfosäuren, sowie die Aminokresole[8] aus den entsprechenden Toluidinsulfosäuren. Das verwendete Ätznatron, das durch Neutralisieren der Schmelze in minderwertige Produkte übergeführt wird, soll nach neueren Verfahren z. B. durch Überführen in Sulfit mittels Schwefeldioxyd in Form wertvollerer Salze wiedergewonnen werden[9].

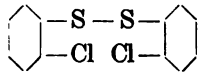
o-Aminophenol wird durch Reduktion des o-Nitrophenols[10] dargestellt[11] oder auch aus o-Nitranilin durch Diazotieren und Verkochen. — Die Aminophenolsulfosäuren werden allgemein erhalten durch Sulfieren der Aminophenole[12]; oder es wird p-Phenylendiaminsulfosäure diazotiert und verkocht, oder man kocht nitrierte Acetylmetanilsäure mit Alkali unterm Rückflußkühler bis zum Auftreten von Sulfiten und gelangt so zur 1-Amino-4-phenol-2-sulfosäure; oder man kocht zur Darstellung von o- und p-Aminophenolsulfosäure o- und p-Nitrosophenol (oder Nitrophenol[13]) mit über-

[1] D. R. P. 98 070; siehe auch das *Höchster* D. R. P. 129 000.
[2] D. R. P. 202 170, 202 564, 202 565, 204 848, 205 415.
[3] D. R. P. 143 449; 2,6 Dichlor-4-aminophenol: Ann. **234**, 11.
[4] D. R. P. 49 060; ferner 70 419, 82 765.
[5] D. R. P. 77 131; ferner 44 792, 49 060; Ber. **11**, 210.
[6] D. R. P. 44 792. Metanilinsulfonsäuredarst: Ann. **286**, 379; Ann. **120**, 164.
[7] D. R. P. 48 151.
[8] D R. P. 69 596.
[9] D. R. P. 192 881.
[10] D. R. P. 43 515. — 4,6-Dichlor-2-aminophenol: Ann. Suppl. **7**, 189 (F. Fischer).
[11] *Bamberger*, bzw. *Wislicenus* und *Kaufmann:* Ber. **28**, 251 und 1326.
[12] D. R. P. 150 982, 153 123, 160 170 usw.
[13] D. R. P. 74 111 und 79 120.

schüssigem Bisulfit[1] und Salzsäure. Die sog. Aminophenolsulfosäure IV wird aus der III-Säure[2] oder aus m-Aminophenol mit konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbad erhalten[2] usw.[3] Die 2-Nitro-4-amino-1-phenol-6-sulfosäure entsteht durch Nitrieren der p-Aminophenolsulfosäure mit Mischsäure bei —5°[4].

Die Aminothiophenole, deren erster Repräsentant, das Aminophenylmercaptan von *L. Glutz* und *L. Schrank* durch Reduktion von Nitrobenzylsulfochlorid erhalten wurde[5], haben besondere Wichtigkeit, da man heute allgemein annimmt, daß sie als erste Einwirkungsprodukte in der Polysulfidschmelze entstehen. (Siehe die Übersicht über die Darstellung der Mercaptane, Kapitel Konstitution, S. 87). Reines o-Aminothiophenol erhielt zuerst *A. W. Hofmann*[6], die m-Verbindung *Leuckardt*[7], die p-Verbindung *Merz* und *Weith*[8]. Neuere Darstellungsmethoden der Ortho-[9], Meta-[10] und Para-[11] Verbindung siehe Literatur.

o-Dichlordiphenyldisulfid



wird nach *Friedländer* und *Mauthner*[12] durch Reduktion des o-Chlorbenzolsulfochlorids mit Zinn- und Salzsäure erhalten, 2 Mol. des so erhaltenen o-Chlorphenylmercaptans werden mit Jod und Alkali zum Disulfid oxydiert.

e) Nitramine.

Beim Nitrieren von Anilin mit Mischsäure entstehen bei —20° fast ausschließlich m- und p-Nitranilin[13]. o- und p-Nitranilin erhält man nach S. 108. oder durch Erhitzen von reinem p-Nitrochlorbenzol mit Ammoniak oder Aminen auf höhere Temperatur[14], p-Nitranilin ferner auch durch Nitrieren von 18 Teilen Benzylidenanilin, gelöst in 70 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, mit einem Gemenge von 10,8 Teilen Salpetersäure von 40° Bé und 10,8 Teilen Schwefelsäure bei 5 bis 10°. Mit Wasser gefällt und durch Dampfeinblasen vom Benzaldehyd befreit, resultiert p-Nitranilin in 90% Ausbeute[15]. Oder: aus den entsprechenden Phthalimiden durch Nitrierung; das gebildete

[1] Anmeldung T. 6642, Kl. 12, vom 1. November 1899.
[2] D. R. P. 74 111 und 79 120.
[3] D. R. P. 84 143, 81 621 u. a.
[4] D. R. P. 113 337.
[5] Journ. f. prakt. Chemie **2**, 233; das Produkt war nach *A. W. Hofmann* (Ber. **12**, 2364) nicht einheitlich.
[6] Ber. **20**, 2251; ferner *Jacobson:* Ber. **21**, 3105.
[7] Journ. f. prakt. Chemie **41**, 199.
[8] Ber. **19**, 1575.
[9] *Unger:* Ber. **30**, 607 und *Graff:* Ber. **30**, 2389.
[10] *Limpricht:* Annalen **294**, 252.
[11] *K. Hofmann:* Ber. **27**, 2814.
[12] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 333.
[13] Chem.-Ztg. **1911**, 383.
[14] D. R. P. 148 749, *Clayton Comp.*, vgl. *Engelhardt* und *Latschinoff:* Zeitschr. f. Chemie **1870**, 225.
[15] *Bayer*: D. R. P. 72 173.

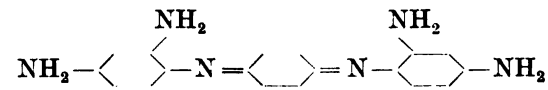
Nitrophthalanil zerfällt durch Kochen mit Anilin in Phthalanil und p-Nitroanilin[1]. — Siehe auch das *Wülfing*sche Verfahren zur Darstellung von Nitroaminokörpern[2].

o-Nitranilin kann auch aus Acet- oder Oxanilid[3] durch Sulfieren, Nitrieren und Abspalten der Sulfo- und Acetyl- bzw. Oxalylgruppe erhalten werden.

f) *Diamine* (Toluylendiamin siehe S. 126).

Sie werden erhalten: pyrogenetisch aus den Nitrokohlenwasserstoffen, indem man deren Dämpfe, mit Wasserstoff oder Wassergas gemengt, über erhitzte Metalle leitet[4]. Oder aus Nitro-, Azoxy-, Azo- usw. Körpern durch Reduktion mit Eisen und wässerigen Alkalien, vorteilhaft bei Gegenwart organischer Lösungsmittel, wie Benzol usw.[5]. Oder, von älteren Verfahren[6] abgesehen, elektrolytisch unter Verwendung von Zinn- oder Kupferkathoden[7] oder aus den Halogenanilinen oder nach S. 116 Fußnote 2, indem man z. B. 50 Teile Chloranilin mit 500 Volumteilen 25proz. Ammoniak und 10 Teilen Kupfersulfat auf 150° erhitzt, dann Dampf einleitet und den Rückstand zur Krystallisation des p-Phenylendiamins eindampft[8], oder aus Nitrokohlenwasserstoffen durch Reduktion mit Na_2S_2 nach dem Schema: $R \cdot NO_2 + H_2O + Na_2S + S = R \cdot NH_2 + Na_2S_2O_3$; bei der Darstellung von m-Phenylendiamin aus m-Nitranilin muß statt Na_2S_2 Tetrasulfid verwendet werden[9].

Von Derivaten der Diamine kommen zum Zwecke der Schwefelfarbstoffdarstellung in Betracht z. B.: Diformyl-m-phenylendiamin[10], Thioharnstoffderivate[11], siehe S. 133. Ein komplizierter Abkömmling des p-Phenylendiamins ist das von *Bandrowsky*[12] durch gelinde Oxydation erhaltene Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen



das durch reduzierende Agentien an den zwei Stickstoffatomen je ein Wasserstoffatom aufnimmt und in das Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin übergeht[13].

[1] D. R. P. 141 893 und 148 874.

[2] D. R. P. 67 018; siehe ferner Ber. **18**, 294 und **21**, 3220.

[3] D. R. P. 65 212; siehe auch 66 060.

[4] D. R. P. 139 457.

[5] D. R. P. 138 496.

[6] *O. N. Witt*: D. R. P. 80 323.

[7] D. R. P. 116 942, 121 835, 123 813, 130 742, 131 404, 127 815; siehe ferner 117 007, und Chem. Centralbl. **1901**, II, 465 und Ber. **38**, 4006.

[8] D. R. P. 202 565.

[9] *J. Kunz:* D. R. P. 144 809; siehe auch Anmeldung C. 9701, Kl. 12, vom 10. März 1901.

[10] Ber. **15**, 2447. — p-Phenylendiaminsulfonsäure: D. R. P. 64 908; Ber. **22**, 849.

[11] Chem.-Ztg. **1903**, Rep. 173. — Dichlor-p-phenylendiamin: Ber. **19**, 2010.

[12] Ber. **27**, 480.

[13] Über die höheren Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins, Emeraldin usw. siehe Gruppe VI und D. R. P. 135 562.

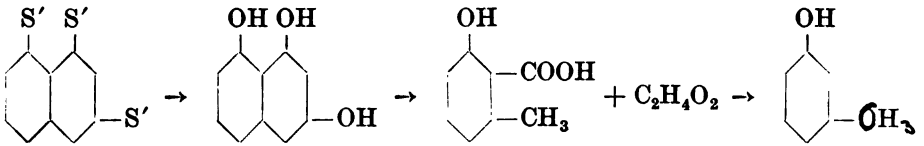
Aminophenole, Phenylendiamine, Diaminophenole usw. geben mit p-Nitrobenzylchlorid, p-Nitrobenzaldehyd usw. Kondensationsprodukte, die in sehr großer Zahl dargestellt wurden[1], um so zu neuen Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe zu gelangen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Benzylidenbenzylverbindungen usw. in der Schwefelschmelze in Thiazolkörper übergehen[2].

Alkylierte Basen werden nach *Friedländer*[3] dargestellt, siehe auch die Arbeiten von *A. Weinberg*[4] über Mono- und Dialkyl-o-toluidin. Man erhält sie auch nach einem *Höchster* Patent[5] aus aromatischen Aminen mit aromatischen Sulfosäureestern mit oder ohne Lösungsmittel.

g) Phenole und Kresole.

Die Abscheidung der Phenole und Kresole erfolgt aus dem Mittelöl der Teerdestillation (170 bis 230°) bzw. aus dem Carbolöl (210 bis 240°) durch Extraktion mit Lauge und Fällen der Filtrate mit Säuren. Getrennt werden die so abgeschiedenen Oxybenzole über die Bariumsalze[6], Monochloressigsäureverbindungen[7], Kalksalze[8] usw. Das Rohkresol (35% m-, 25% p- und 40% o-Kresol enthaltend) befreit man durch fraktionierte Destillation vom o-Kresol (180°) und trennt die m- und p-Verbindung durch Sulfierung[9] (die m-Sulfosäure ist in Schwefelsäure leicht löslich), über die verschieden löslichen Oxalsäureester[10], mit Natriumbisulfat[11] (m-Kresol gibt eine Sulfosäure, p-Kresol nicht) usw.

m-Kresol wird durch Verschmelzen gewisser von Naphthalin-m-disulfosäuren sich ableitender Trisulfosäuren mit Ätzalkali bei 150 bis 300° unter Druck erhalten[12].



Derselbe Vorgang dürfte in der Polysulfidschmelze stattfinden[13], siehe S. 11; Über die Darstellung von o-Kresol siehe Literatur[14].

---

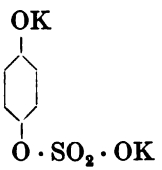
[1] D. R. P. 135 335.
[2] D. R. P. 165 126.
[3] Monatshefte f. Chemie **1898**, 627ff.
[4] Ber. **25**, 1612.
[5] D. R. P. 112 177.
[6] D. R. P. 53 307.
[7] D. R. P. 79 514.
[8] D. R. P. 147 999; ferner 100 418 usw.
[9] D. R. P. 112 545. Kresolsulfosäuren: Z. für Chem. **1869**, 622; Ann. **173**, 203; Ber. **20**, 3210.
[10] D. R. P. 137 584.
[11] D. R. P. 148 703.
[12] D. R. P. 81 484.
[13] D. R. P. 98 439.
[14] D. R. P. 167 211; vgl. Ber. **33**, 2547. Diaminokrosole: Ber. **26**, 1849 und Ber. **13**, 1946. 4-Amino-6-chlorkresol: Ann. **303**, 20.

h) Chlorphenole.

o-Chlorphenol wird nach *Merck*[1] erhalten durch Einleiten von Chlorgas in auf 150 bis 180° erhitztes Phenol. Es kann direkt zur Brenzcatechindarstellung dienen. Oder: nach *Hazard-Flammand*[2] aus p-Phenolsulfosäure durch Chlorierung mit Kaliumchlorat in einer Ausbeute von 90%, oder nach *Lossen*[3] beim Chlorieren von Phenol in Tetrachlorkohlenstofflösung bei niederer Temperatur, ferner aus Phenolnatrium in konzentriert wässeriger Lösung mit unterchlorigsaurem Natrium auf dem Wasserbade; bei Übersättigen mit Salzsäure fällt das Chlorphenol als Öl aus, und wird fraktioniert destilliert (Siedep. 175°). m- und p-Chlorphenol erhält man aus den bezüglichen Chloranilinen durch Diazotieren und Verkochen.

i) Dioxybenzole und Chinon.

Resorcin wird aus m-Phenylendiamin durch Erhitzen mit 10proz. Salzsäure auf 180° erhalten[4]. (Über die Ätzalkalischmelze mit Sulfosäuren vgl. Anm.[5]) Über die zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen verwendeten Derivate Methylendiresorcin[6], Diaminoresorcin[7] und Resorcindiacetsäure[8] siehe die Literatur. — Hydrochinon wird nach *Kempf*[9] durch Elektrolyse von Benzol in verdünnter Schwefelsäure mit Bleianode erhalten oder aus parafreien Phenolen mit Persulfat; dabei entsteht zunächst hydrochinonschwefelsaures Salz



das durch Kohlensäure zerlegt wird; durch Dampfeinleiten befreit man vom Phenol, der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure gekocht und ausgeäthert[10]. Hydrochinon kann auch aus Chinon durch Reduktion[11], am besten mit schwefliger Säure erhalten werden oder nach dem zur Darstellung von Phenolen allgemein verwendbaren Verfahren der *Soc. du Rhône*[12] durch Diazotieren der Aminoverbindungen und Eingießen der Diazolösung z. B. von 216 Teilen p-Aminophenol in eine kochende Lösung von 1000 Teilen Kupfersulfat in 1000 Teilen Wasser. — Brenzcatechin erhält man aus o-Chlorphenol

[1] D. R. P. 76 597; siehe Annalen **173**, 303.
[2] D. R. P. 141 751.
[3] D. R. P. 155 631; siehe auch *Dubois:* Zeitschr. f. Chemie **1866**, 705 und Ber. **1**, 68.
[4] *Jac. Meyer:* Ber. **30**, 2569; *Mühlhäuser:* Dinglers polytechn. Journ. **263**, 154.
[5] *P. Degener:* Journ. f. prakt. Chemie **20**, 300.
[6] *Caro:* Ber. **25**, 947; *Möhlau:* Ber. **27**, 2888.
[7] Ber. **8**, 631.
[8] Ber. **12**, 1640.
[9] D. R. P. 117 251.
[10] D. R. P. 81 068; vgl. *Elbs:* Journ. f. prakt. Chemie **48**, 179.
[11] Ber. **19**, 1468 und **20**, 2283.
[12] D. R. P. 167 211; ferner F. P. 228 539, D. R. P. 95 339; Ber. **33**, 2547.

durch Erhitzen mit Ätzkalk unter Druck[1], oder aus Brenzcatechin-4-sulfosäure[2] durch Erhitzen mit Säuren unter Druck[3]. Es ist übrigens auch in den Destillationsrückständen bituminöser Schiefer enthalten[4].

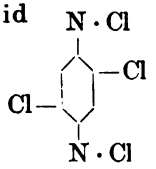
Chinone erhält man nach *Böhringer*[5] durch elektrolytische Oxydation von Hydrochinon (oder auch von Anilin bei Gegenwart von Mangansalzen[6]). Nach einer eleganten Methode von *Clark*[7] wird zur Darstellung von Chinon Dampf in ein frisch bereitetes Gemenge von 5 Teilen Anilin, 6 Teilen gepulvertem Braunstein und 21 Teilen Wasser mit 7 Teilen Vitriolöl eingeleitet und das übergehende Chinon aufgefangen. Zur Bereitung von Toluchinon geht man ebenso vom o-Toluidin aus.

Chinonchlorimid erhält man aus p-Aminophenol (man kann die Zinn- oder Eisenreduktionsbrühe des p-Nitrophenols verwenden) durch Oxydation mit Chlorkalklösung, bis Flüssigkeit und Niederschlag rein gelb geworden sind[8]. Eine Modifikation des Verfahrens zeigte *Rich. Meyer*[9].

Chinondichlorimid wird aus p-Phenylendiaminlösung erhalten, wenn man sie mit soviel Chlorkalklösung versetzt, als 3 Mol. Chlor entspricht[10].

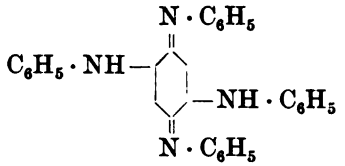
Chlorchinonchlorimid stellt man zweckmäßig aus o-Chloraminophenol, ebenfalls mit Chlorkalklösung, dar[11].

Dichlorchinondichlorimid



ebenso aus 2 : 5-Dichlor-p-phenylendiamin mit Chlorkalklösung[12].

Azophenin[13], Dianilidochinondianilid, entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Aminoazobenzol mit einer wässerigen Lösung von neutralem salzsaurem Anilin, als Zwischenprodukt zum Indulin



[1] *Merck:* D. R. P. 84 828.
[2] *Barth* und *M. v. Schmidt:* Ber. **12**, 1260; vgl. D. R. P. 97 099.
[3] D. R. P. 80 817, vgl. 81 209.
[4] D. R. P. 68 944.
[5] D. R. P. 117 129.
[6] D. R. P. 172 654; weitere Methoden: Journ. f. prakt. Chemie **1863**, 422; Ber. **19**, 1468; **16**, 687; **20**, 2283; Annalen **215**, 127ff.
[7] Amer. chem. Journ. **14**, 555.
[8] *Fogli:* Ber. **21**, 890; *R. Schmitt* und *M. Andressen:* Journ. f. prakt. Chemie **23**, 435; ferner Ber. **31**, 1523.
[9] Ber. **36**, 2980.
[10] *Krause:* Ber. **12**, 47.
[11] *Kollrepp:* Annalen **234**, 16.
[12] *Möhlau:* Ber. **19**, 2011.
[13] Ber. **34**, 1269.

k) Thiophenole.

Nach *Bourgeois*[1] verfährt man zur Darstellung von Thiophenolen folgendermaßen: In ein auf 0° gekühltes Gemenge von 40 Teilen Schwefelsäure, 1200 Teilen Wasser und 200 Teilen Zinkstaub werden 100 Teile Phenolsulfochlorid (aus phenolsulfosaurem Natrium und Phosphorpentachlorid erhalten) eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird zum Sieden erhitzt, bis die milchige Flüssigkeit klar ist; dann treibt man mit Dampf das in Ausbeute von 80% entstandene Thiophenol über. Reaktionschema:

$$\begin{array}{ccccccc} R\cdot SO_2Cl & \rightarrow & R\cdot SO_2H & \rightarrow & R\cdot SO_2 & \rightarrow & R\cdot S \\ R\cdot SO_2Cl & \rightarrow & R\cdot SO_2H & \rightarrow & R\cdot SO_2 & \rightarrow & R\cdot \overset{|}{S} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R\cdot SH \\ R\cdot SH \end{array}$$

Ferner werden Thiophenole nach *Gattermann*[2] erhalten durch Reduktion der Sulfinsäuren mit ihrem 4- bis 5fachen Gewichte Zinkstaub und Schwefelsäure. Von theoretisch interessanten Verfahren abgesehen[3], kommt für die Praxis noch das *Leuckardt*sche[4] und allenfalls das *Schwalbe*sche[5] Verfahren in Betracht. Ersteres führt, wie wir auf S. 61 gesehen haben, von den Diazoverbindungen aromatischer Amine über die Xanthogensäureester zum Mercaptan, das Verfahren von *Schwalbe* geht von den gewöhnlichen Sulfosäuren aus. Diese werden (ähnlich wie man zur Gewinnung von Phenolen ihre Sulfosäuren mit Ätzalkali verschmilzt) durch Verschmelzen mit Kaliumsulfhydrat in die Thiophenole übergeführt. Das Verfahren ist heute trotz seiner Einfachheit noch nicht verwendbar, da die Zersetzlichkeit der entstehenden Thiophenole zum Arbeiten unter Druck zwingt, so daß keine einheitlichen Produkte resultieren; man erhält darum z. B. aus β-Naphthalinsulfosaurem Kalium neben β-Naphthylsulfid etwas β-Thionaphthol und viel β-Naphthol[6]. Nitrierte Thiophenole siehe S. 152[7], Aminothiophenole S. 117, Mercaptane der Chinone S. 165, jene der Azine S. 172.

Thiobrenzcatechin wird nach *Friedländer* und *Mauthner*[8] erhalten aus salzsaurem o-Aminophenol durch Diazotieren, Umsetzen mit Xanthogenat und Verseifen mit Ätzalkali.

l) Salicylsäure und Derivate.

Statt Phenolalkali allein mit Ätzalkali zu verschmelzen[9], verwendet man neuerdings zur Darstellung der Salicylsäure benzolsulfosaure Alkalisalze. Diese geben, mit Ätzalkali verschmolzen, ein Gemenge von Phenolalkali und

[1] Rec. trav. chim. **18**, 426 bis 450; Ber. **28**, 2319, vgl. auch **28**, 16.

[2] Ber. **32**, 1147, und früher *Schiller* und *Otto:* Ber. **9**, 1587; Amer. chem. Journ. **1904**, 572.

[3] *Friedel Crafts:* Ber. **12**, 289; *E. B. Schmidt:* Ber. **11**, 1173; *Kekulé:* Zeitschr. f. Chemie **1867**, 193; *Beilstein* und *Kurbatow:* Annalen **197**, 75; *Stenhouse, Stadler, Vogt* u. a.

[4] D. R. P. 45 120; Journ. f. prakt. Chemie **41**, 179; ferner Ber. **20**, 349.

[5] Ber. **39**, 3102; vorher schon *Stadler:* Ber. **17**, 2075.

[6] Thiophenoldarstellung aus Phenol + Tonerde + H_2S bei 430 bis 480°: Chem. Centralbl. **1910**, II, 288.

[7] D. R. P. 210 886 und 228 868.

[8] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 333.

[9] *Kolbe:* D. R. P. 426 von 1877; ferner *R. Schmidt:* D. R. P. 29 939.

Alkalisulfit; dieses Gemenge erst wird mit Kohlensäure behandelt, wodurch die Ausbeute an wesentlich reinerer Salicylsäure gesteigert wird[1]. — Aminosalicylsäure (S. 115) kann durch Elektrolyse[2] von Nitrokohlenwasserstoffen oder Nitrocarbonsäuren erhalten werden oder technisch[3] aus m-Nitrobenzoesäure durch Reduktion mit Zinkstaub in konzentriert schwefelsaurer Lösung, wodurch zugleich eine Oxygruppe eingeführt wird. — Durch Behandlung von o- oder p-Nitrosalicylsäure (ebenso auch von o- und p-Nitrophenol) mit Bisulfit wird die Nitrogruppe reduziert, zugleich wird aber eine Sulfogruppe eingeführt unter Bildung von 4-Amino-5-sulfo-1, 2-salicylsäure[4].

Dinitrosalicylsäure wird durch Eintragen von 10 Teilen Salicylsäure in 70 Teile eiskalte Salpetersäure (spez. Gewicht 1,5) erhalten, oder auch aus der Mononitrosalicylsäure[5] durch Weiternitrieren. Die 3- oder 5-Mononitrosäuren geben so nur eine Dinitrosalicylsäure[6]. Ihre Konstitution folgt aus der Bildung von 2 : 4-Dinitrophenol beim Erhitzen mit Wasser imRohr auf 200° (Kohlensäureabspaltung). — Über Dinitrophenylaminosalicylsäure[7], Dialkyl-p-aminobenzoesäure[8] und die Aminokresotinsäuren[9] siehe Literatur.

2. Drei Substituenten.

a) Typ: Chlordinitrobenzol.

Die Wichtigkeit der Dinitrochlorbenzole beruht auf der durch die Anwesenheit der beiden Nitrogruppen bedingten Beweglichkeit ihres Halogenatomes und daher auf ihrer Fähigkeit, die verschiedenartigsten Kondensationen einzugehen; außerdem scheint es, als würde die Affinität eines Farbstoffes zur pflanzlichen Faser erhöht, wenn sein Molekül Dinitrochlorbenzolreste enthält[10]. Das 1-Chlor-2:4-Dinitrobenzol (meist kurz als Dinitrochlorbenzol bezeichnet) wird technisch durch Dinitrieren von Chlorbenzol erhalten, nach J. *Ostromißlensky*[11], durch Nitrieren von o-Chlornitrobenzol neben wenig 1 : 2 : 6-Isomerem. Das symmetrische Chlordinitrobenzol 1 : 3 : 5 wird hingegen durch Chlorieren von Dinitrobenzol bei 95° bis zur theoretischen Gewichtszunahme dargestellt unter Benützung von Eisendraht als Überträger[12]. 1:2:4-Dichlornitrobenzol wird ebenfalls durch direkte Chlorierung von geschmolzenem p-Chlornitrobenzol bei Gegenwart von Eisen, Eisenchlorid, Antimonpentachlorid usw. als Überträger[13] erhalten, während

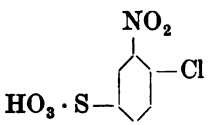
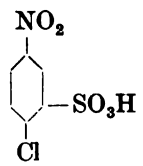
---

[1] *Schering:* D. R. P. 133 500.
[2] D. R. P. 77 806, 75 260. — 5-Aminosalicylsäure: D. R. P. 96 853.
[3] D. R. P. 96 853. — 3-Aminosalicylsäure: Ann. **195**, 17; Journ. f. pr. Chem. **61**, 532.
[4] E. P. 2468/99; Anmeldung T. 6645; Amino-2-oxy-3-benzoesäure.
[5] *Denninger:* Journ. f. prakt. Chemie **42**, 550.
[6] *Hübner:* Annalen **195**, 45.
[7] *Dierbach:* Annalen **275**, 123.
[8] Ber. **9**, 1912.
[9] *Einhorn* und *Peyl:* Annalen **311**, 47. — m-Kresotinsäure: Zeitschr. f. Chemie **1869**, 623; Ber. **25**, 1743.
[10] D. R. P. 75 071.
[11] Journ. f. prakt. Chemie **1908**, 261.
[12] D. R. P. 108 165 und Ber. **24**, 1655, 2939, 3749.
[13] D. R. P. 167 297 und Annalen **146**, 41.

sonst die Polyhalogennitrobenzole meist durch Nitrieren von Halogenbenzolen dargestellt werden[1].

Reduziert, gibt das symmetrische Dinitrochlorbenzol Chlor-m-phenylendiamin[2], während das partiell reduzierte o-Chlor-p-nitranilin, das ebenfalls zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen benützt wird, durch Chlorieren von p-Nitranilin in feiner Verteilung in Schwefelsäure oder Salzsäure bei 0° erhalten wird[3]. Sämtliche Derivate des Chlordinitrobenzols werden in Gruppe III S. 145, besprochen.

Die beiden Chlornitrobenzolsulfosäuren, die große Wichtigkeit für die Schwefelfarbstoffchemie besitzen, sind wie folgt konstituiert:

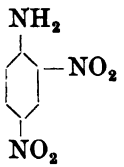
(I)  und (II) 

o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure

I wird dargestellt aus p-Chlorbenzolsulfosäure durch Nitrieren oder aus o-Chlornitrobenzol durch Sulfieren mit $H_2S_2O_7$ [4], II nach ähnlichen Methoden, außerdem nach *Laubenheimer*[5] durch mehrtägiges Kochen von Dinitrochlorbenzol mit überschüssigem Natriumsulfit, oder aus p-Chlornitrobenzol durch Sulfieren mit Oleum bei 125° [6].

b) Typ: Triaminobenzol.

Beim Dinitrieren von Acetanilid entstehen zwei Dinitraniline, 1 : 2 : 4 und 1 : 2 : 6; auch hier ist, wie beim Dinitrochlorbenzol, das 1 : 2 : 4-Produkt das für die Schwefelfarbstoffdarstellung wichtigere.



Dies letztere kann auch durch Dinitrieren das Phthalanils in schwefelsaurer Lösung und Spaltung des erhaltenen Dinitrophthalanils durch Erhitzen mit Anilin nach folgendem Schema erhalten werden[7]:

---

[1] Über das vicinale Chlordinitrobenzol vgl. *Bursche* und *Rantscheff:* Annalen **379**, 132.

[2] Anmeldung A. 6240, Kl. 12; F. P. 286 888. — Chlor-p-phenylendiamin: Annalen **197**, 76; **303**, 11.

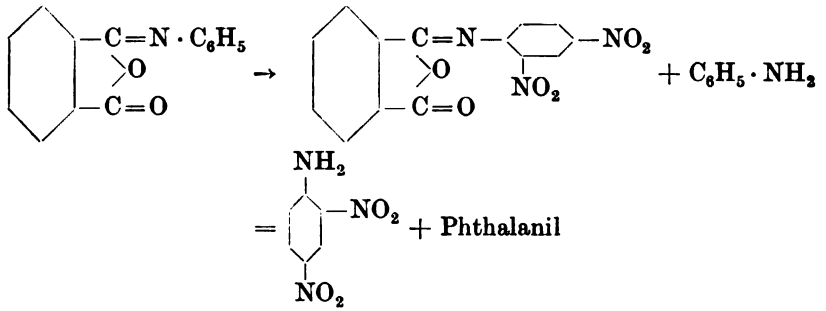
[3] D. R. P. 109 189.

[4] *P. Fischer:* Ber. **24**, 3188.

[5] Ber. **15**, 597.

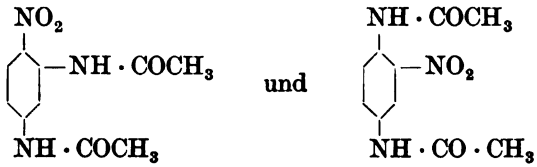
[6] *P. Fischer:* Ber. **24**, 3188.

[7] D. R. P. 141 893.

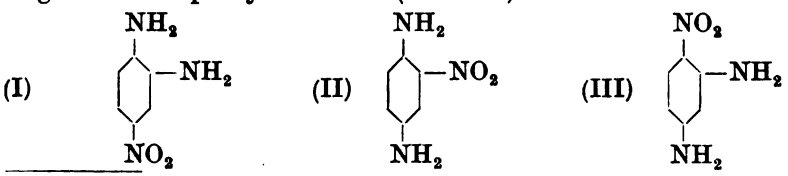


oder aus Dinitrochlorbenzol oder Dinitrophenol mit Ammoniak unter Druck[1]. Nach *Bader*[2] erhält man Dinitranilin durch Reduktion des leicht zugänglichen Trinitrobenzols mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung. Technisch wird 1 : 2 : 4-Dinitranilin durch Dinitrieren des Acetanilids dargestellt[3]. Man läßt das erste Molekül der Salpetersäure (als Mischsäure) tropfenweise in die eiskalte konzentriert-schwefelsaure Lösung des Acetanilids einlaufen, während das zweite Molekül in größeren Portionen zugegeben werden kann, ohne daß die Temperatur übermäßig steigt, wenn man nach jeder Zugabe das Sinken der Temperatur abwartet, ehe man weiter einträgt. Man gießt dann auf Eis und arbeitet das Dinitroacetanilid wie üblich auf.

Durch Nitrieren von diacetyliertem[4] p- bzw. m-Phenylendiamin (in konzentriert schwefelsaurer Lösung mit Misch- oder Nitriersäure oder in Eisessiglösung mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,48) erhält man die beiden Nitrodiacetylphenylendiamine[5]:



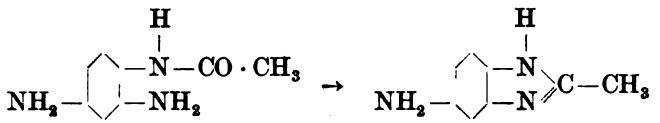
Die Reduktion der Dinitraniline und Nitrophenylendiamine bzw. der zugehörigen Acetylderivate führt je nach den Bedingungen zu den verschiedenartigsten Produkten, die alle von Bedeutung für die Darstellung von Schwefelfarbstoffen sind. So erhält man nach *Kehrmann*[6] durch Reduktion von 2 : 4-Dinitranilin mit alkoholischem Schwefelammonium zwei der theoretisch möglichen Nitrophenylendiamine (I und II)



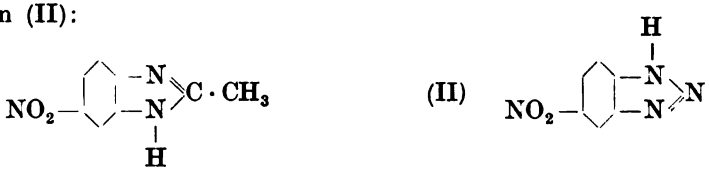
[1] Ber. **21**, 1542 bzw. Zeitschr. f. Chemie **1870**, 233.
[2] Ber. **24**, 1654.
[3] Ber. **17**, 262; *Pinnow, Wiskott:* Ber. **32**, 900.
[4] Ber. **7**, 1531.
[5] Ber. **7**, 1257; **17**, 150; Nitracet-m-toluylendiamin: Ber. **3**, 9.
[6] Ber. **28**, 1707.

während das dritte (III) aus p-Nitranilinsulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck (Austausch der Sulfo- gegen die Aminogruppe) erhalten wird[1].

Völlige Reduktion des Dinitroanilins bzw. seines Acetylderivates führt zum Triaminobenzol bzw. Acetyltriaminobenzol, wenn man unter Vorsichtsmaßregeln gelinde Reduktionsmittel anwendet. Bei Anwendung stärkerer Reduktionsmittel bildet sich hingegen aus intermediär entstehendem o-Diamin (bzw. Monacetyl-o-Diamin) durch Anhydritbildung der Benzimidazolring[2]:



wenn man also z. B. 1 Teil Dinitracetanilid mit 6 Teilen Zinnchlorür und 9 Teilen 25proz. Salzsäure reduziert; durch Einleiten von Salzsäuregas fällt das Zinndoppelsalz aus, dessen Lösung nach Abscheiden des Zinnes eingedampft wird. (Technisch wird natürlich auch hier mit Eisen und Essigsäure reduziert.) Das 5-Amino-2-methylbenzimidazol[3] kann aus dem Rückstand mit Alkohol extrahiert werden. Nicht acetyliertes Nitro-o-phenylendiamin gibt Nitroäthenyl-o-phenylendiamin, wenn man es mehrere Stunden mit Eisessig am Rückflußkühler kocht[4], wodurch Acetylierung und gleichzeitig Ringschluß erzielt wird (I); behandelt man es jedoch mit salpetriger Säure, so wird nach *Zincke*[5] der Azimidonitrobenzolring geschlossen (II):



Durch Weiternitrieren gelangt man von letzterem zur Dinitroverbindung, die, reduziert, Diaminophenylaziminobenzol[6] gibt. Auch Nitrodiacet-p-phenylendiamin gibt, alkalisch reduziert[7], nicht ausschließlich Diacetyltriaminobenzol, sondern es entstehen wegen der zugleich vor sich gehenden teilweisen Verseifung und Kondensation noch Azoxy-, Azo- und Aminoverbindungen. Dieses Gemenge wird ohne weitere Reinigung der Polysulfidschmelze unterworfen.

c) *Typ: Toluylendiamin und Derivate.*

2 : 4-Dinitro-1-toluol wird durch direktes Nitrieren von Toluol mit Misch- oder Nitriersäure erhalten. Man gießt zunächst, ohne besonders zu kühlen,

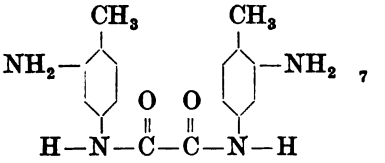
[1] D. R. P. 130 438 und Ber. **21**, 2581.
[2] *Hobrecker:* Ber. **5**, 923; *Gallineck:* Ber. **30**, 1911.
[3] *Bayer:* D. R. P. 183 843.
[4] D. R. P. 157 862 und Ber. **21**, 2307.
[5] Annalen **311**, 290; vgl. Ber. **23**, 3635.
[6] *Höchst:* D. R. P. 85 388 und Zusatz.
[7] D. R. P. 152 717.

Toluol in rauchende Salpetersäure, bis sich ölige Tropfen abzuscheiden beginnen. Nach dem Abkühlen wird mit demselben Volumen Vitriolöl versetzt und eine halbe Stunde gekocht, dann gießt man auf Eis[1]. o- und p-Nitrotoluol geben, weiter nitriert, dasselbe 2 : 4-Dinitro-1-toluol[2].

2:6-Dinitro-1-toluol erhält man aus 2:6-Dinitro-1-toluidin durch Diazotieren und Eingießen der Diazolösung in kochenden Alkohol[3].

Durch Reduktion von p-Nitro-o-toluidin[4] oder von Dinitrotoluol erhält man 1 : 2 : 4-Toluylendiamin, das nebst seinen Derivaten von großer Bedeutung für die Darstellung von Schwefelfarbstoffen ist.

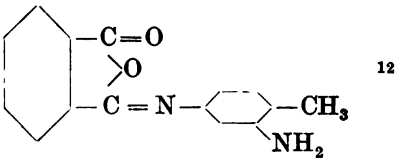
Die Formylderivate Mono- und Diformyltoluylendiamin erhält man durch Kochen der Base mit 1 bzw. 2 Mol. Ameisensäure unter Rückfluß[5]; aus heißem Wasser krystallisiert zuerst das Mono-, später das Diformylderivat[6]. — Das entsprechende Oxalsäurederivat



bildet sich aus 2 Mol. Base und 1 Mol. Oxalsäure, wobei nach Untersuchungen von *Tiemann, Bülow, Schiff* u. a.[8] zuerst die in Parastellung zum Methyl befindliche Aminogruppe angegriffen wird. Der Verlauf der Reaktion wird durch Messung des abdestillierenden Wassers bestimmt. Zur Schwefelschmelze kann man statt dieses einheitlichen Körpers auch das Gemenge von Base und Oxalsäure verwenden. Wird das 2-2'-Diamino-4-4'-oxaltoluid mit zwei weiteren Molekülen Toluylendiamin verschmolzen, so dürfte ein Tetratolyläthylen entstehen[9].

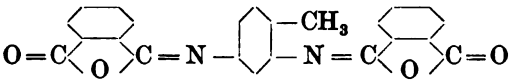
Die Phthalylderivate[10] des m-Toluylendiamins werden durch Verschmelzen der Base oder des o-Nitro-p-toluidins (α) oder des p-Nitro-o-toluidins[11] (β) mit Phthalsäureanhydrid (gleiche Moleküle) erhalten. Es resultiert dann ein noch diazotierbares Derivat des Phthalanils,

(I)



[1] Annalen **155**, 13.
[2] Vgl. *Deville:* Annalen **44**, 307.
[3] *Hollemann, Boeseken:* Rec. trav. chim. **16**, 427.
[4] *Nölting, Collin:* Ber. **17**, 268. — 2, 5-Toluylendiamin: Ann. **158**, 352.
[5] D. R. P. 138 839.
[6] Acetylderivate des m-Toluylendiamins, besonders das Monoprodukt, Annalen **293**, 371, Fußnote.
[7] D. R. P. 156 177.
[8] Literaturangaben im D. R. P. 156 177.
[9] D. R. P. 157 103. *H. Schwarz:* Ber. **14**, 1528.
[10] D. R. P. 126 964 und 128 659.
[11] Beide geben, reduziert, dasselbe Toluylendiamin.
[12] *Biedermann:* Ber. **10**, 1161.

das befähigt ist, mit einem weiteren Molekül Phthalsäure unter Bildung von Diphthalyltoluylendiamin zu reagieren.

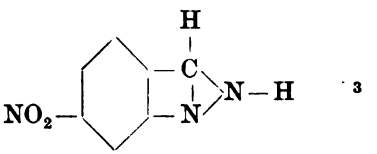
(II) 

Zur Polysulfidschmelze kann man die fertige Phthalylverbindung I allein oder mit einem weiteren Molekül Base verwenden oder die entsprechenden Gemenge der Komponenten; II gibt einen wertlosen Farbstoff (S. 83).

Analog werden die Nitrophthaltoluide (siehe oben) erhalten: α gibt, mit Phthalsäure kondensiert, bei nachfolgender Reduktion: I; dadurch ließ sich die Konstitution feststellen. Die Schmelzen werden analog ausgeführt wie die Basenschmelze.

Ein weiteres Derivat des m-Toluylendiamins, sehr ähnlich dem entsprechenden m-Phenylenabkömmling, wird aus Toluylendiamin durch Erhitzen mit Toluolsulfochlorid erhalten[1]. Dieses Ditoluol-p-sulfo-m-toluylendiamin gibt in der Schwefelschmelze einen gelben Schwefelfarbstoff. Schließlich erhält man die Dinitrobenzylsulfosäure durch Weiternitrieren von o-Nitrobenzylsulfosäure[2].

p-Nitro-o-toluidin geht, in konzentriert schwefelsaurer Lösung mit Nitrit behandelt, in das Nitroindazol über:



[3]

das, zum Aminoindazol reduziert, sich mit Dinitrochlorbenzol kondensieren läßt (siehe S. 148).

Nitrosotoluylendiamin wird erhalten[4] durch möglichst schnelles Einstürzen einer Lösung von Natriumnitrit in eine schwach mineralsaure m-Toluylendiaminlösung. Man fällt aus der schwach angesäuerten Lösung bei 50° das gleichzeitig gebildete Bismarckbraun durch wenig NaCl aus, und im Filtrat das Nitrosotoluylendiamin durch Salz und Soda.

Über Harnstoffe und Thioharnstoffe des Toluylendiamins siehe S. 133.

d) Typ: Dinitrophenol.

Auch hier ist der wichtigste Körper ein 1 : 2 : 4-Derivat des Benzols, das 2:4-Dinitro-1-phenol[5]. Es ist die dritte Substanz, die, vom Chlordinitrobenzol sich ableitend, die kleine Gruppe der wichtigsten Stammaterialien für Schwefelfarbstoffe beschließt.

---

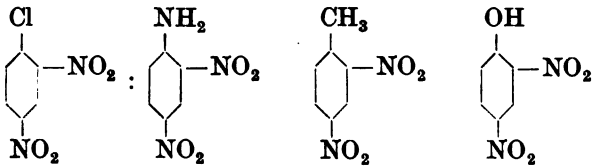
[1] *Réverdin* und *Crépieux:* Ber. **35**, 314.

[2] *Böhler:* Annalen **154**, 55; **221**, 225 und 216. — m-Toluylendamin 5- bezw. 6-Sulfosäure: Annalen **230**, 309: Ber. **7**, 464.

[3] *O. N. Witt, E. Nölting* und *Grandmougin:* Ber. **23**, 3635 und **25**, 3149.

[4] *E. Täuber* und *F. Walder* (übertragen auf *Cassella*): D. R. P. 123 375.

[5] 1, 2, 6-Dinitrophenol: *Hepp:* Annalen **215**, 354; siehe S. 108.

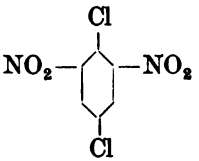


Man kann das Dinitrophenol erhalten nach *Wohl*[1] durch Einwirkung von Alkalien auf Nitroverbindungen; jene wirken bei gewöhnlicher oder mittlerer Temperatur oxydierend[2], so daß z. B. aus 1 : 3-Dinitrobenzol, in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkali stehen gelassen, 2 : 4-Dinitrophenol entsteht. Man erhält es ferner neben der 2 : 6-Dinitro-1-phenol-4-sulfosäure durch Kochen von Phenol-p-sulfosäure mit verdünnter Salpetersäure[3]. Technisch wird es dargestellt durch Umsetzen von Chlordinitrobenzol mit Ätzalkali oder Kalkmilch (Austausch von Chlor gegen Hydroxyl).

3. Vier und mehr Substituenten.

Für die Kondensation zu höher substituierten Diphenylaminderivaten kommen vor allem die Halogennitrobenzole in Betracht, die OH-, COOH- oder SO_3H-Gruppen enthalten[4].

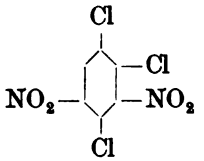
1:4-Dichlor-2:6-dinitrobenzol[5]: Durch Kochen von Chlordinitrobenzol mit einem Gemenge von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure entstehen der Hauptsache nach[6] α- neben wenig β-Dichlordinitrobenzol (= 3 : 6-Dichlor-1 : 2- oder 1 : 4-Dinitrobenzol),



(Hauptmenge)

die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden.

1:2:4-Trichlor-3:5-dinitrobenzol wird ebenfalls nach *Jungfleisch*[5] durch Nitrieren von 1 : 2 : 4-Trichlorbenzol dargestellt.



[1] Ber. **32**, 3486.

[2] D. R. P. 116 790 und Ber. **34**, 2442.

[3] D. R. P. 121 427; vgl. ferner Ber. **32**, 3540 und **30**, 2857, Fußnote. Über Tetranitrooxysulfobenzid siehe Ber. 8, 1060 u. Ber. **11**, 1668.

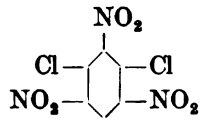
[4] Genauere Angaben über diese Körper finden sich bei *Jungfleisch*, ferner *Engelhardt* und *Latschinoff:* Zeitschr. f. Chemie **1870**, 225; über die Nitrierung des Phenols *R. Henriques:* Annalen **215**, 321.

[5] *Jungfleisch:* Ann. chim. phys. [4] **15**, 186. — 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol: Jahresberichte **1875**, 323; siehe Ber. **30**, 1666.

[6] *O. N. Witt:* Jahresberichte **3**, 249 und *Körner:* Jahresberichte **2**, 302.

1-Chlor-2:4:6-trinitrobenzol[1], früher nach *Pisani*[2] erhalten, wird nach den Angaben des vorliegenden Patentes durch Lösen von 1 : 2 : 4-Chlordinitrobenzol in Oleum und Nitrieren mit Mischsäure bei 140 bis 150° hergestellt.

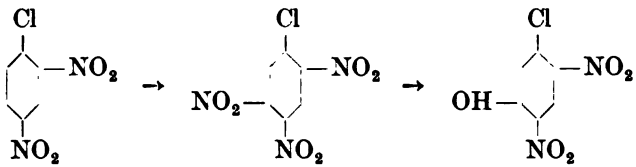
1 : 3 : 5-Trinitro-2 : 6-dichlorbenzol erhält man ausgehend vom Dinitro-m-Dichlorbenzol oder vom m-Dichlorbenzol selbst durch Erhitzen mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,5) und dem doppelten Gewicht Oleum (23% Anhydrid) auf 140 bis 155° während 3 Stunden[3])



2 : 6-Dichlor-4-nitro-1-phenol ist nach *Farugi*[4] erhältlich durch Nitrieren von 2:6-Dichlorphenol oder nach *Kollrepps* öfter zitierter Arbeit[5]. Für die Schwefelchmelze wird ein Gemenge von Chlornitrophenolsulfosäure und 2:6-Dichlornitrophenol verwendet, das man durch Nitrieren des bei der Chlorierung von p-Phenolsulfosäure erhaltenen Gemenges von Mono- und Dichlorphenolsulfosäuren[6] in wässeriger Lösung erhält.

2 : 4-Dinitro-6-chlor-1-phenol entsteht als Nebenprodukt bei der Chlorierung von Chlorphenetol[7] und kann aus o-Chlorphenol oder aus den Nitrophenolen durch Nitrieren bzw. Chlorieren erhalten werden[8]. Es entsteht ferner aus 2 : 4-Dinitro-1-phenol durch Einleiten von Chlor[9].

4 : 6-Dinitro-3-chlor-1-phenol wird dargestellt aus m-Dinitrodichlorbenzol durch Ersatz eines Chloratomes gegen Hydroxyl[10], oder durch Nitrieren des 1 : 2 : 4-Chlordinitrobenzols (*Laubenheimer*) und Behandlung des entstehenden 2, 4, 5-Trinitro-1-chlorbenzols mit Alkalien



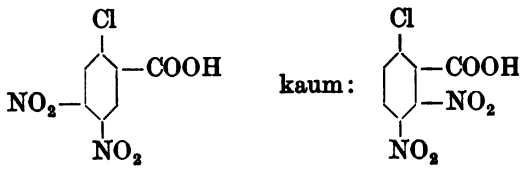
wobei Austausch der 5-Nitrogruppe gegen Hydroxyl stattfindet.

Dinitro-o-chlorbenzoesäure[11] wird durch Nitrieren von o-Chlorbenzoesäure in schwefelsaurer Lösung mit Salpeter oder Salpetersäure bei

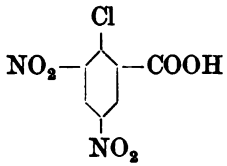
---

[1] D. R. P. 78 309.
[2] Compt. rend. **39**, 852.
[3] D. R. P. 137 108.
[4] Gazz. chim. ital. **30**, II, 490.
[5] Annalen **234**, 8.
[6] D. R. P. 123 694.
[7] *Réverdin* und *Düring:* Ber. **32**, 153.
[8] *Faust:* Zeitschr. f. Chemie **1871**, 338.
[9] Annalen **109**, 286; Zeitschr. f. Chemie **1871**, 679; Annalen, Suppl. **7**, 195; Ber. **7**, 405 usw.
[10] *Körner:* Jahresberichte **1875**, 323; *Laubenheimer:* Ber. **8**, 1623.
[11] D. R. P. 106 510 und Anm. K. 17 339 Kl. 12, *Kalle* = F. P. 286 813.

gewöhnlicher Temperatur dargestellt, und zwar erhält man zunächst das Mononitroprodukt, dann wird mit einem zweiten Molekül Nitrierungsmittel bei 70 bis 75° weiternitriert, auf 90 bis 100° erhitzt und mit Eis gefällt. Die Konstitution dieser Dinitrochlorbenzoesäure vom Schmelzp. 200° ist wahrscheinlich:



da *Hübner*[1] schon eine Dinitrochlorbenzoesäure vom Schmelzp. 238° erhielt, die die Konstitution:



besitzt.

2-Chlor-6-nitro-1-phenol-4-sulfosäure kann aus Dichlor-p-phenolsulfosaurem Kalium durch Behandeln mit Salpetersäure in der Kälte[2] oder durch Nitrieren der o-Chlorphenolsulfosäure erhalten werden.

2:6-Dinitro-1:4-chlorbenzolsulfosäure entsteht aus o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure durch Nitrieren in schwefelsaurer Lösung bei 120 bis 130° mit rauchender Salpetersäure[3].

4:6-Dinitro-1-chlor-2-benzolsulfosäure[4] wird über die Mononitrosäure durch Weiternitrieren bei 90° erhalten (bis sich eine Probe in Lauge gelb löst. Die Mononitroverbindung löst sich farblos). Ihr Chloratom ist außerordentlich labil und schon in der Kälte gegen Hydroxyl oder die Aminogruppe ersetzbar.

Ein Gemenge beider Dinitrochlorbenzolsulfosäuren (2:6:1:4 und 4:6:1:2) erhält man durch Sulfieren des technischen Gemenges von o- und p-Chlornitrobenzol und Nitrieren in schwefelsaurer Lösung in der Wärme[5]. Über die Darstellung einer 1-Amino-3, 4-dichlor-6-sulfosäure siehe die Literatur[6].

Polynitrohalogenverbindungen können schließlich allgemein erhalten werden[7] durch Einwirkung von Arylsulfochloriden auf Polynitrophenole. So wird Pikrylchlorid aus Pikrinsäure erhalten, indem man ihre

---

[1] Annalen **201**, 195 und **222**, 201.
[2] *Armstrong:* Ber. **7**, 405 und Zeitschr. f. Chemie **1871**, 519.
[3] D. R. P. 116 759.
[4] D. R. P. 116 339.
[5] D. R. P. 116 339.
[6] D. R. P. 172 461; vgl. Annalen **265**, 104.
[7] D. R. P. 199 318.

Pyridinlösung mit Phenylsulfochlorid versetzt und nach mehrstündigem Erhitzen auf 80° zur Entfernung des Nitrobenzols und Pyridins mit Dampf behandelt.

2 : 4-Dinitro-1-naphthol gibt ebenso Dinitrochlornaphthalin.

Polynitrophenole, -kresole, -toluol usw.

Durch mehrtägiges Kochen von Toluol mit Salpeterschwefelsäure erhält man Trinitrotoluol[1]; bei vollständiger Reduktion resultiert Triaminotoluol, das auch durch Reduktion von Nitro-2 : 4-toluylendiamin[2] erhalten werden kann.

3 : 5-Dinitro-1-methyl-6-phenol wird nach einer schon aus dem Jahre 1859 von *Duclos* stammenden Beobachtung erhalten, wenn man die 6-Kresol-5-sulfosäure mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. vom spez. Gewicht 1,36 + 2 Vol. Wasser) kocht[3].

2 : 4 : 6-Trinitrokresol wird aus dem aus m-Kresol durch Nitrieren erhalten: Man entfernt aus dem Rohkresol das o-Derivat durch Destillation und sulfiert das zurückgebliebene Gemenge von m- und p-Kresol; bei der Destillation mit überhitztem Dampf wird die m-Kresolsulfosäure gespalten, m-Kresol destilliert über[4] und wird dann trinitriert. Man nitriert wie bei der Pikrinsäuredarstellung[5]. Durch partielle Reduktion, z. B. mit Schwefelnatrium, erhält man Dinitroamino-m-kresol[6].

Über die Darstellung von Mono- und Dinitrokresolsulfosäuren[7], 2-Amino-1 : 5-kresol-4-sulfosäure[8], 2 : 6-Dinitro-1 : 3-xylol-4-sulfosäure[9] siehe die Literatur.

Pikrinsäure entsteht nach *Hepp*[10] durch Oxydation von Trinitrobenzol mit Ferricyankalium bei Gegenwart von Soda, oder durch Nitrieren von Phenol in alkoholischer Lösung mit Salpeterschwefelsäure. Es soll eine Ausbeute von 90% resultieren, ohne daß das Lösungsmittel vorzeitig von der Salpetersäure angegriffen würde[5]. Ferner kann sie dargestellt werden auf Grund der leichten Nitrierbarkeit der Phenolsulfosäure und der leichten Abspaltbarkeit der Sulfogruppe, wenn die Nitrogruppen eingetreten sind[11]. Über die neueren Darstellungsweisen mittels Quecksilberverbindungen siehe Literatur[12].

---

[1] *J. Wilbrand:* Annalen **128**, 178.
[2] Ber. **14**, 2657 (Schmelzp. 154°).
[3] *Néville-Winther:* Ber. **13**, 1946; Chem. Centralbl. **1859**, 377.
[4] D. R. P. 114 975.
[5] *Wichart:* F. P. 345 441; siehe ferner *E. de Lom de Berg:* D. R. P. 51 603, ferner D. R. P. 51 321, 125 096 und 126 197.
[6] Annalen **128**, 166 und **163**, 104.
[7] D. R. P. 129 283.
[8] Ber. **27**, 1938.
[9] D. R. P. 113 945.
[10] Annalen **215**, 353.
[11] D. R. P. 67 074; vgl. 51 321.
[12] D. R. P. 194 883 und 214 045; ferner Pikrylchlorid nach D. R. P. 199 318.

Pikramid wird nach einem neueren Verfahren von *O. N. Witt* und *E. Witte*[1] durch Nitrieren von o- oder p-Nitranilin mit Salpeter in Lösung von Schwefelsäuremonohydrat neben etwas sekundär gebildeter Diazobenzolsulfosäure erhalten.

Pikraminsäure resultiert beim Eindampfen einer alkoholischen Pikrinsäurelösung mit Schwefelammonium auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit heißem Wasser extrahiert und mit Essigsäure gefällt[2].

4. Harnstoffe und Thioharnstoffe.

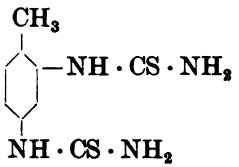
Die wenigen Harnstoffe von Basen, die Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe sind, werden durch Einleiten von Phosgen in die alkalische Lösung oder Suspension der Base erhalten. So stellt man z. B. 1-Acetylaminobenzol-2 : 4-diaminoharnstoff aus Acettriaminobenzol[3] dar. Harnstoffe entstehen auch durch Umsetzen der Base, z. B. des m-Toluylendiamins[4], mit Kaliumcyanat.

Die Thioharnstoffe resultieren beim Kochen der Base mit Schwefelkohlenstoff; z. B. erhält man den Thioharnstoff des Aminoacetanilids durch Kochen des letzteren mit Schwefelkohlenstoff bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung[5]. Die Konstitution dieses Körpers ist unbestimmt; er löst sich in Lauge langsam unter Abscheidung eines noch diazotierbaren Aminokörpers und gibt, im geschlossenen Gefäß verseift, einen schon bekannten Diaminodiphenylthioharnstoff[6], dieser dürfte auch in der Polysulfidschmelze zunächst entstehen. Bei Anwendung von Alkohol[7] oder anderen indifferenten[8] Lösungsmitteln wird ebenso aus p-Phenylendiamin Diaminodiphenylthioharnstoff erhalten und zugleich die Bildung von Phenylenthioharnstoff vermieden[9]. m-Toluylendiamin, ebenso wie m-Phenylendiamin, liefern übrigens je nach den Mengenverhältnissen und nach den Arbeitsbedingungen mit Schwefelkohlenstoff sehr verschiedene Thioharnstoffe unbekannter Konstitution. Man erhält so ein Gemenge zum Teil säurelöslicher, zum Teil säureunlöslicher Hypourate[10]; z. B. ist das Urat aus 1 Mol. m-Toluylendiamin und einem halben Mol. Schwefelkohlenstoff leicht säurelöslich. Während die Sulfosäuren der m-Diamine nur normale Urate geben, entstehen bei Reaktion beider Aminogruppen sehr komplizierte, zunächst harzige, später fest werdende Produkte[11], die immer verschieden sind je nach

[1] Ber. **41**, 3090.
[2] *Girard:* Compt. rend. **1854**, 421; *Lea:* Jahresber. d. Chemie **1861**, 637.
[3] D. R. P. 166 680.
[4] Annalen **148**, 157: Toluylendiharnstoff.
[5] D. R. P. 127 466.
[6] D. R. P. 58 204, woselbst sich weitere Literaturangaben finden, z. B.: Ber. **7**, 1266; **5**, 240; **21**, 1066.
[7] D. R. P. 58 204.
[8] D. R. P. 60 152.
[9] Annalen **221**, 28 und Ber. **20**, 230.
[10] F. P. 326 113; Ber. **18**, 3293.
[11] D. R. P. 166 864 und 171 871.

den Mengen des Schwefelkohlenstoffes und der Temperatur der Einwirkung[1]. Sie erinnern in Aussehen und Verhalten an die *Schultz-Beyschlag*schen bzw. *Möhlau*schen Polysulfide (S, 96 ff.).

Den Dithioharnstoff der 1:3-Naphthylendiamin-6-sulfosäure erhält man[2] durch Eindampfen der salzsauren Lösung der freien Sulfosäure mit Rhodanammonium. Man erhitzt dann den trockenen Rückstand noch mehrere Stunden auf 130°, löst in Wasser und salzt das Natriumsalz aus. Analog werden aus m-Toluylendiamin durch Eindampfen mit Rhodansalzen auf dem Wasserbad zunächst die Rhodanide (Mono- und Di-):



erhalten, die sich durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade[3] in die Dithioharnstoffe umlagern.

Die Thioharnstoffe der Diphenylaminderivate, die im Zusammenhang hier Erwähnung finden sollen, werden ebenfalls durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff unterm Rückflußkühler erhalten. Nitroaminooxydiphenylamin[4] und seine Sulfo- und Carbonsäuren gehen so in Thioharnstoffe unbekannter Konstitution über; zum Teil sind sie noch diazotierbar[5].

Über Oxyphenylthioharnstoffe aus p-Aminophenol mit Rhodanwasserstoffsäure siehe *Kalckhoff*[6].

Gruppe II: Naphthalinderivate.

1. Nitronaphthaline.

Der verfügbare Raum gestattet nur die Angabe der notwendigsten Literaturdaten; eine ausführliche Abhandlung über Darstellung von Naphthalinderivaten findet sich außer in den Werken von *Friedländer* und *Winther* bei *Schultz*, Chemie des Steinkohlenteers und ähnlichen einschlägigen Büchern.

Naphthalin wird von Salpeterschwefelsäure schon bei 40 bis 50° unter Bildung von α-Nitronaphthalin[7] nitriert. β-Nitronaphthalin ist direkt nicht erhaltbar[8], wohl aber z. B. nach dem *Sandmeyer*schen Verfahren[9]. Beim Weiternitrieren oder beim Nitrieren von Naphthalin bei höheren Tempe-

---

[1] *Lussy:* Ber. **8**, 293.
[2] D. R. P. 139 429.
[3] *Lussy:* Ber. **7**, 1265.
[4] D. R. P. 139 099.
[5] D. R. P. 148 342.
[6] Ber. **16**, 375 u. 1829; Ber. **32**, 2116.
[7] Siehe auch D. R. P. 100 417, *Triller* (Sondershausen), elektrolytische Darstellung.
[8] *E. Lollmann* und *A. Remy:* Ber. **19**, 237.
[9] Ber. **20**, 1494.

raturen erhält man ein Gemenge von 1 : 5- und 1 : 8-Dinitronaphthalin. Sehr genaue Mitteilungen über die Darstellung der Dinitronaphthaline stammen von *Gaßmann*[1]. Man läßt z. B. 128 Teile Naphthalin und 100 Teile Salpetersäure von 61,7% kalt stehen, bis alles gelöst ist, versetzt hierauf unter Kühlung mit 300 Teilen 92proz. Schwefelsäure und trägt in ein Gemenge von 100 Teilen Oleum (60% SO_3) und 150 Teilen Salpetersäure von 61,7% ein. Nach eintägigem Stehen erhitzt man 12 Stunden auf dem Wasserbad und gießt dann in Wasser. Daneben gebildetes 1 : 5-Produkt kann mit Aceton extrahiert werden. Eine Vorschrift zur Darstellung aus α-Nitronaphthalin wurde von *Friedländer* und *Scherzer*[2] mitgeteilt. Die beiden Dinitronaphthaline spielen eine wichtige Rolle in der Darstellung von Schwefelfarbstoffen und gehören überhaupt der zahlreichen Umwandlungsprodukte wegen zu den interessantesten Körpern der Farbstoffchemie[3].

J. Roussin[4] war der erste, der erkannte, daß sich Dinitronaphthaline durch Reduktion in alkalischer oder in schwefelsaurer Lösung mit Zink in rote, blaue, bis violette Farbstoffe umwandeln lassen. Nach *Persoz*[5] genügt Schwefelsäure allein, um Dinitronaphthalin beim Erhitzen auf 300° in einen Farbstoff zu verwandeln und schließlich fand *Troost*[6] im Schwefelnatrium ein geeignetes Reduktionsmittel für Dinitronaphthalin. Er erhielt mit Natriumsulfhydrat einen violetten Farbstoff, der sich in Alkalien (auch in Soda) löste, in einen roten und einen blauen Farbstoff spaltbar war und ungebeizte Baumwolle direkt anfärbte. *Troost* wäre demnach der Erfinder des ersten Schwefelfarbstoffes; leider findet sich nirgends eine Angabe, ob dieser, wie auch alle andern Farbstoffe aus Dinitronaphthalin und Schwefelalkalien überhaupt schwefelhaltig sind (S. 235). Auch andere Agentien, z. B. Anilin „von hohem Siedepunkt" oder Nitrobenzol sind geeignet, diese Umwandlung des Dinitronaphthalins zu vollziehen, je „nach der Anilingattung" entstehen verschiedene Farbstoffe"[7]. Man versuchte später vergebens, das Gemisch der beiden 1:5-und 1:8-Dinitronaphthaline zur Herstellung reiner färbender Verbindungen zu verwerten. Heute verwendet man das 1:5-Produkt zur Herstellung des Naphthazarins, das 1:8-Dinitronaphthalin dient jedoch als solches oder als Umwandlungsprodukt zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen; außerdem sind beide wertvolle Ausgangsmaterialien für weitere Naphthalinderivate (1:8:4-Amidonaphtholsulfosäure usw.), die für uns nicht in Betracht kommen[8]. Die Vorläufer des Echtschwarz[9], des wichtigsten Farbstoffes dieser Gruppe,

---

[1] Ber. **29**, 1243 und 1521.

[2] Chem. Centralbl. **1900**, I, 409.

[3] Schon *Carrey Lea* sagt (Polytechn. Centralbl. **1862**, 698), Dinitronaphthalin sei als Farbstoffkörper ebenso ergiebig wie Anilin.

[4] Compt. rend. **52**, 1033.

[5] Compt. rend. **52**, 1178, ferner 1138 und 1182.

[6] Polytechn. Centralbl. **1861**, 1596; Chem. Centralbl. **1861**, 989.

[7] *Holliday:* Chem. Centralbl. **1867**, 461.

[8] Vgl. *P. Friedländer:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 172.

[9] Siehe *Bolley* und *Kopp*, fortgesetzt von *R. Meyer:* Teerfarbstoffe (Vieweg) S. 1755. — Echtschwarz B wurde 1893 von *Bohn* erfunden (Nr. 126, S. 386).

waren eine Anzahl violetter bis schwarzer Farbstoffe, die aus Dinitronaphthalin durch Reduktion mit Traubenzucker in kochender alkalischer Lösung entstanden und deren Darstellung wegen ihrer Unlöslichkeit in Substanz mit dem Färbe- bzw. Druckverfahren vereinigt werden mußte[1]. Bei Verwendung von Traubenzucker oder Bisulfitlauge, Schwefelnatrium[2], Milchzucker, Zinkstaub[3] usw. erhält man Wollfarbstoffe[4]. Aber erst durch eine Modifikation des Schwefelnatriumverfahrens gelangte man vom 1 : 8-Dinitronaphthalin (in beschränktem Maße auch vom 1 : 5-Derivat) zum Echtschwarz. Außerdem wurden jedoch auch Umwandlungsprodukte der Dinitronaphthaline der Einwirkung der Polysulfidschmelze oder des Schwefelnatriums ausgesetzt[5], um sie in schwefelfarbstoffartige direkt ziehende Farbstoffe überzuführen. Die wichtigsten dieser Umwandlungsoperationen sind folgende: 1) 1 : 8-[6] und 1 : 5[7]-Dinitronaphthalin geben in schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetallen Wollfarbstoffe, die nach Vorbehandlung mit Sulfiten oder Bisulfiten unter Mithilfe von Chromacetat auch zum Baumwolldruck geeignet sind und deren Affinität zur Wollfaser in dem Maße sinkt, als die angewendete Menge der Schwefelungsmittel steigt (Farbstoff D. R. P. 120899). Intermediär entsteht ein von dem gewöhnlichen verschiedenes Naphthazarinzwischenprodukt. 2) 1:8-Dinitronaphthalin wird mit Schwefelnatrium bei 80 bis 90° reduziert; die erhaltenen Echtschwarzfarbstoffe dienen ebenfalls in diesem Zustande als Ausgangsmaterial für Schwefelfarbstoffe[8] (Farbstoff D. R. P. 128 118), ebenso das Reduktionsprodukt, erhalten mit 2 Mol. Na_2S_2[9]. 3) In konzentriert schwefelsaurer Lösung mit aromatischen Aminen behandelt (Anilin, α-Naphthylamin usw.), ebenso mit Metallen, wie Zinn, Eisen usw., erfolgt Reduktion; es resultiert ein metallisch glänzendes alkalilösliches Pulver, das in verdünnt schwefelsaurer Lösung in Naphthazarin übergeht[10]. 4) 1 : 8-Dinitronaphthalin geht, in kaltem Oleum gelöst, in einen in Alkalien mit gelber Farbe löslichen außerordentlich zur Farbstoffbildung neigenden Körper über. Mit Schwefelammonium, Schwefelsäure, Schwefelsesquioxyd entstehen Wollfarbstoffe, die zum Teil auch Verwandtschaft zur ungebeizten Baumwollfaser haben[12]. 5) Ein unlösliches Umwandlungsprodukt entsteht ferner beim Kochen von 1 : 5- oder 1 : 8-Dinitronaphthalin mit neutralem

---

[1] D. R. P. 79 208.

[2] D. R. P. 92 471. — Zusatz 92 472 verwendet ein Gemenge von 1: 5- und 1: 8-, Zusatz 92 583 nur 1: 5-Dinitronaphthalin.

[3] D. R. P. 92 471.

[4] D. R. P. 88 236.

[5] Schmelzen: D. R. P. 120 899, 127 090, 128 118 usw.

[6] D. R. P. 114 264.

[7] D. R. P. 134 705 und 138 105; letzteres mit Schwefelsäure anderer Konzentration.

[8] D. R. P. 84 989, I und II.

[9] D. R. P. 117 188 und 117 189.

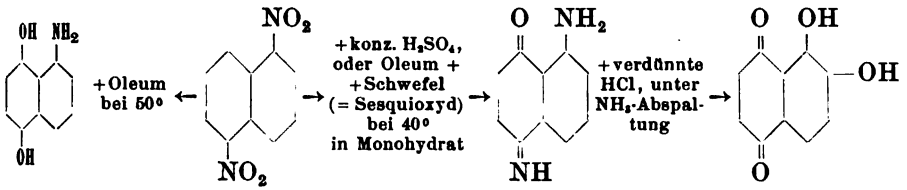
[10] D. R. P. 76 922.

[11] D. R. P. 90 414 und 91 391; ferner *Gräbe:* Ber. **32**, 2876; *Friedländer:* Ber. **32**, 3528.

Sulfit; es bilden sich je nach der Arbeitsweise neben anderen Körpern durch Reduktion der Nitro- und Einführung von Sulfogruppen, z. B. aus dem 1:8-Derivat mit Bisulfit in wässeriger Lösung: 1:8-Naphthylendiamintrisulfosäure, in wässerig-alkoholischer Lösung daneben auch 1:8-Naphthylendiamin, während neutrales Sulfit zu einer Naphthylendiamindisulfosäure führt[1].

In naher Beziehung zu den Dinitronaphthalinen stehen das Naphthazarin und das sognannte Naphthazarinzwischenprodukt[2], die beide Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe sind.

Naphthazarin[3] bildet sich aus 1,5-Dinitronaphthalin nach folgendem Schema:



[?] Zwischenprodukt[2] Naphthazarin

Es entsteht aber auch aus 1:8-Dinitronaphthalin durch Reduktion mit Basen[4] oder Schwefelwasserstoff[5] oder durch Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung. Die (ohne Diaphragma) elektrolysierte Lösung enthält dann das Naphthazarinzwischenprodukt[6]. Dieses wird für Zwecke der Schwefelfarbstoffdarstellung aus der Naphthazarinschmelze über die Leukoverbindung durch Reduktion[7] oder besser durch Chlorzinkzusatz[8] ausgeschieden. Das in letzterFalle erhaltene unbeständige Zinksalz geht beim Erwärmen mit Wasser in das freie Naphthazarinzwischenprodukt über; dieses bildet dunkelviolett glänzende in Wasser schwer, in konzentrierter Schwefelsäure gelbrot, in verdünnter rein blau lösliche Krystalle. Das Zwischenprodukt, ebenso wie das Naphthazarin selbst, ist durch Oxydation mit Hypochlorit[9] weiter umwandlungsfähig. Dieses Produkt dürfte in der Polysulfidschmelze zunächst wieder in das Naphthazarinzwischenprodukt übergehen.

1:4-Chlornitronaphthalin entsteht aus α-Chlornaphthalin durch Nitrieren mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4; mit solcher vom spez. Gewicht 1,5 entsteht 1:4:8-Chlordinitronaphthalin[10].

---

[1] D. R. P. 79577 und 125583; Darst. von 1,2-Naphthylendiamin Ber. **30**, 53.
[2] Ber. **4**, 439; D. R. P. 41518.
[3] D. R. P. 71386; ferner Ber. **27**, 3462; Annalen **286**, 27.
[4] D. R. P. 76922.
[5] D. R. P. 77330.
[6] D. R. P. 79406.
[7] D. R. P. 101371.
[8] D. R. P. 111683.
[9] D. R. P. 101372.
[10] *Atterberg:* Ber. **9**, 927; siehe aber auch D. R. P. 120585, Literatur über Halogennitronaphthalin; ferner Annalen **160**, 68, *Faust* und *Sann*, D. R. P. 117006 und 17731.

1 : 4 : 7-Chlornitronaphthalinsulfosäure entsteht nach *Cleve* aus 1-Chlornaphthalin-7-sulfosäurechlorid durch Eintragen in kalte Salpetersäure (spez. Gewicht 1,5) neben wenig 8-Chlor-1-nitronaphthalin-2-sulfosäurechlorid.

Beim Nitrieren von Acetyl-α-naphthylamin bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Salpetersäure entstehen 2- und 4-Nitroacet-α-naphthylamin, die auf Grund ihrer verschieden leicht erfolgenden Verseifbarkeit getrennt werden können[1]. — Über Martiusgelb (2, 4-Dinitro-1-naphthol) siehe die Lit., z. B. *G. Schultz* Tabellen 1902, Nr. 4. — 1, 3, 8-Trinitronaphtalin, *Friedländer:* Ber. 32, 3531.

2. Oxy-, Amino- und Aminooxynaphthaline.

Die Naphthole werden auf dem Wege der Alkalischmelze aus den Naphthalinsulfosäuren erhalten, ferner, ebenso wie die Naphthylamine, nach manchen schon in der Benzolreihe angeführten Methoden, z. B. nach den Patenten der *Bad. Anilin- und Sodafabrik* (S. 115, Fußnote 9) über die Schwefligsäureester[2], die mit Ammoniak in das Naphthylamin, mit Alkali in das Naphthol übergehen.

Monochlor-α-naphthol wird aus α-Naphtholalkalisalz mit Hypochlorit erhalten[3]. Über die Darstellung von β-Naphthol, ferner von α-Naphthol aus α-Naphthylamin durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven[4] unter Zusatz von Phosphorsäure oder Chlorzink in wässeriger Lösung, siehe Literatur[5]. Technisch erhält man das α-Naphthylamin durch Reduktion der α-Nitroverbindung[6], das β-Derivat aus β-Naphthol durch Erhitzen mit Ammoniak[7]. Über Reinigung des Roh-α-naphthylamins von kleinen Mengen der β-Verbindung siehe[8].

Die Aminonaphthole sind nach *Sachs*[9] leicht zugänglich aus den Naphtholsulfosäuren oder aus den Naphtholalkalisalzen[10] durch Behandlung mit Natriumamid in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Naphthalin, bei 200 bis 230°; nach mehrstündigem Rühren wird das Naphthalin abgeschieden und aus der neutralisierten Masse das Aminonaphthol gewonnen (z. B. das 2 : 7-Aminonaphthol).

1 : 6-Aminonaphthol wird erhalten durch Reduktion des entsprechenden Nitronaphthols[11] oder aus der Aminonaphtholsulfosäure durch Abspaltung der Sulfogruppe[12].

---

[1] *Liebermann:* Annalen **183**, 225; *E. Lellmann* und *A. Rémy:* Ber. **19**, 797 und **20**, 891.

[2] D. R. P. 109 102, 126 136, 114 974, 117 471 usw.; siehe ferner Annalen **78**, 31; Journ. f. prakt. Chemie **44**, 521 und 531; **42**, 156.

[3] D. R. P. 167 458, *Kalle*; 4-Chlor-2-naphthol, siehe *H. Kast:* Ber. **44**, 1337,

[4] D. R. P. 74 879.

[5] D. R. P. 76 595.

[6] Zum Beisp. D. R. P. 130 742.

[7] D. R. P. 14 612 und E. P. 2516/80.

[8] D. R. P. 205 076.

[9] D. R. P. 173 522.

[10] D. R. P. 181 333.

[11] Ber. **25**, 2079.

[12] Ber. **29**, 1979; siehe D. R. P. 74 060 und 173 522.

1 : 8-Aminonaphthol entsteht aus 1 : 8-Naphthylaminsulfosäure mit Alkalien[1], ferner aus α-Aminonaphtholsulfosäure oder aus dem Naphthylendiamin oder dessen Sulfosäure durch Abspaltung der Sulfogruppe.

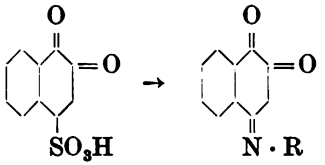
Monoacettriaminonaphthol wird nach *Liebermann*[2] und nach *Meldola*[3] erhalten aus dem 1-Acetamino-2 : 4-Dinitronaphthalin durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure. (Naphthylendiamin, Seite 137, Fußnote 1.)

3. Dioxynaphthaline:

1 : 4[4], 2 : 7[5], 1 : 8[6], 1 : 5[7], 2 : 8 = 1 : 7[8].

1 : 4-Naphthochinon wird dargestellt durch Oxydation von Naphthalin mit Chromsäure in Eisessiglösung[9] oder aus 4-Amino-1-naphthol mit Chromsäuregemisch[10].

β-Oxynaphthochinonderivate erhält man durch Kondensation von 1 : 2-Naphthochinon-4-sulfosäure mit aromatischen Aminen, durch Kochen in wässeriger Lösung, wobei die Sulfogruppe eliminiert wird[11]



Zur Schwefelfarbstoffdarstellung sind die aromatischen Mono- und Diamine geeigneter als die Aminooxykörper, da letztere nur schwache, olivefarbige bis braune Farbstoffe geben.

4. Naphtholsulfosäuren[12]:

Monosulfosäuren: 1:8[13], 2:7[14], 2:6[15], 2:8[16]. — Disulfosäuren: 2:3:6[17], 2:6:8[18], 1:4:8[19].

---

[1] Ber. **39**, 3331; siehe D. R. P. 55 404 und 62 289.
[2] Annalen **183**, 274.
[3] Ber. **19**, 2683.
[4] Annalen **167**, 359 und **241**, 368; D. R. P. 72 222.
[5] D. R. P. 55 204.
[6] Annalen **247**, 306; D. R. P. 85 241.
[7] D. R. P. 41 934.
[8] D. R. P. 85 241 und Ber. **29**, 40.
[9] *Miller:* Journ. Chem. Soc. **39**, 220.
[10] *Zincke:* Annalen **286**, 70 und Ber. **14**, 1796.
[11] *Böniger:* Ber. **27**, 23.
[12] *L. Paul:* Allgemeine Übersicht in der Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 1605.
[13] D. R. P. 40 571; Ber. **21**, Ref. 732.
[14] D. R. P. 42 112, 45 221, 64 859, 77 596, Ber. **26**; 2906.
[15] D. R. P. 18 027, 126 136, 134 401; Annalen **152**, 206; Ber. **22**, 724.
[16] D. R. P. 33 857, 20 760, 134 401, 18 027.
[17] D. R. P. 33 916, 36 491; Ber. **22**, 396.
[18] D. R. P. 3229, 36 491, 33 916, 35 019.
[19] D. R. P. 40 571, 57 388; Ber. **27**, 2143 und **23**, 3090.

5. Naphthylaminsulfosäuren:

Monosulfosäuren: 1:7[1], 1:8[2], 1:4[3], 2:8[4]. (Clevesäure = 1,6- + 1,7-Naphthylaminmonosulfosäure.) — Disulfosäuren: 1:4:8[5], 2:3:6[6].

α-Naphthylamintrisulfosäuren:

4:6:8[7], 2:6:8[8], ihre Acetylderivate[9].

Naphthsulton, das innere Anhydrid der 1:8-Naphtholsulfosäure, entsteht aus der diazotierten Naphthylaminmonosulfosäure beim Verkochen[10].

1:3-Naphthylendiamin-6-sulfosäure wird erhalten aus 1-Naphthylamin- oder 1-Naphthol-3:6-disulfosäure[11] mit Ammoniak[12].

6. Aminonaphtholsulfosäuren:

Monosulfosäuren: 2:3:6[13], 1:8:4[14]. — Disulfosäuren: 1:8-2:4[15], 1:8-3:6[16].

Dioxynaphthalin- und Dioxynaphthylaminsulfosäuren:

1:8-Dioxynaphthylaminmonosulfosäure wird durch Reduktion der Nitrosoverbindung oder aus dem Azofarbstoffe der 1:8-Dioxynaphthalinsulfosäure durch reduktive Spaltung erhalten[17].

1:8-Dioxynaphthalin-2:4-disulfosäure entsteht aus der zugehörigen 1:8-Aminonaphthol-2:4-disulfosäure oder der α-Naphtholtrisulfosäure mit Alkalien[18], oder aus der Naphthsultamdisulfosäure (erhalten durch Sulfieren der 1-Naphthylamin-4:8-disulfosäure) mit Ätznatron bei etwa 200°[19], oder aus 1:8-Aminonaphthol mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure (Chromotropsäure) erhält man aus Naphtholtrisulfosäure mit Alkalien[20] oder aus 1:8-Diaminonaphthalin-3:6-disulfosäure durch Erhitzen mit Wasser, sehr verdünnten Alkalien oder Säuren[21].

---

[1] D. R. P. 62 634; Ber. **19**, 2179 und **21**, 3260. — Nitronaphthalinsulfosäuren: Beilstein II, 212 ff.

[2] D. R. P. 40 571, 75 710; Ber. **23**, 958 und **20**, 3162.

[3] D. R. P. 117 471; Ber. **13**, 1948 und **19**, 55.

[4] D. R. P. 20 760, 29 084.

[5] D. R. P. 40 571, 45 776 und *G. Schultz:* Ber. **23**, 77.

[6] D. R. P. 27 378.

[7] D. R. P. 82 563, 80 741.

[8] D. R. P. 35 019; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1502.

[9] D. R. P. 129 000.

[10] *Schultz:* Ber. **20**, 3162 und *Erdmann:* Annalen **247**, 344.

[11] D. R. P. 27 346.

[12] D. R. P. 89 061, 94 075.

[13] D. R. P. 53 076.

[14] D. R. P. 63 074, 75 317, 120 016.

[15] D. R. P. 75 710.

[16] D. R. P. 62 368, 69 722, 67 062, 113 944.

[17] D. R. P. 113 335.

[18] D. R. P. 79 566.

[19] D. R. P. 81 282.

[20] D. R. P. 67 563.

[21] D. R. P. 69 190, 75 153.

7. Naphthalinsulfosäuren:

α-Naphthalinsulfosäuren entstehen aus Naphthalin mit Schwefelsäure unter 70°[1], β-Derivate neben den α-Säuren bei 80 bis 100° und neben Disulfosäuren bei 180°.

Disulfosäuren: 2:7[2], 1:5[3]. — Trisulfosäuren: 1:3:6[4], 1:3:7[5]. — Tetrasulfosäure: 1:3:5:7[6].

Naphthoesäuren. Die im D. R. P. 121 687 zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen verwendeten Naphthoesäurederivate, und zwar die Amino-α- oder β-oxy-Abkömmlinge, erhält man aus Naphthoesäure durch Nitrieren und Reduzieren bzw. Diazotieren und Verkochen der Aminoverbindung. α-Naphthoesäure entsteht aus ihrem Nitril durch Verseifen mit Ätzalkali unter Druck[7], besser mit Schwefelsäure im offenen Gefäß[8]. Das Nitril selbst wird durch Destillation eines Gemenges von 3 Teilen α-Naphthalintrisulfosäure mit 2 Teilen gelben Blutlaugensalzes dargestellt[9]. Die β-Naphthoesäure erhält man nach *Gabriel* und *Leupold*[10] durch Verschmelzen von Naphthacenchinon mit Ätzalkali bei 310° (neben Benzoesäure), 1-Amino-2-oxynaphthoesäure dagegen durch reduktive Spaltung der 1-Naphthalinazo-2-oxy-3-naphthoesäure oder aus 1-Nitroso-2-oxynaphthoesäure durch Reduktion[11].

Anhang: Diphenylderivate.

Die wenigen Diphenylderivate, die als Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe in Betracht kommen, leiten sich sämtlich vom Benzidin ab. Benzidin selbst, in der Schwefelfarbstoffabrikation besonders als Zusatz zur direkten Schwefelschmelze häufig angewendet, wurde technisch dargestellt durch Reduktion von Nitrobenzol mittels Chlorblei in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat; das hierdurch entstehende Hydrazobenzol lagert sich mit konzentrierter Salzsäure in Benzidin um[12]. Eine neue Methode basiert auf der von *Zinin*[13] zuerst beobachteten Reduzierbarkeit von Azobenzol mit Schwefeldioxyd zu Benzidin; man reduziert[14] Azobenzol in schwach salzsaurer Suspension durch Einleiten von schwefliger Säure bei Gegenwart von Jod. Durch Waschen mit glaubersalzhaltigem Wasser werden Jod und gleichzeitig entstandene geringe Mengen Diphenylamin entfernt. Über die elektro-

---

[1] D. R. P. 50 411.
[2] D. R. P. 27 346, 48 053, 61 730, 62 634; Ber. **20**, 2906.
[3] D. R. P. 45 776.
[4] D. R. P. 63 015.
[5] D. R. P. 75 432, 79 054, 80 464, 81 762.
[6] D. R. P. 79 054, 80 464.
[7] *Bamberger* und *Philipp:* Ber. **20**, 242.
[8] *Rabe:* Ber. **31**, 1898.
[9] *Merz* und *Mühlhäuser:* Ber. **3**, 709.
[10] Ber. **31**, 1278.
[11] Ber. **28**, 3090.
[12] *Wohl:* D. R. P. 81 129.
[13] Annalen **85**, 328; Chem. Centralbl. **1903**, 1270.
[14] D. R. P. 172 569.

lytische Darstellung von Benzidin[1], wie über seine Derivate Mononitrobenzidin[2], m-Dinitrobenzidin[2], Dinitrodianisidin[3], m-Dinitrotolidin[4] siehe die Literatur.

Di-o-Dinitrodiphenyl kann nach *Färber*[5] aus m-Dinitrobenzidinchlorhydrat erhalten werden durch Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit Äthylnitrit bei 0° und Eingießen in ein auf 100° erhitztes Gefäß. *Epstein*[6] erhält es aus seinen Derivaten durch Erhitzen mit Polysulfiden unterhalb 180°. In schwefelsaurer Lösung weiternitriert, geht das Di-o-Dinitrodiphenyl in das Tetranitroprodukt[7] über. Di-o-Dinitrodiphenyl entsteht auch aus m-Dinitrobenzidin durch Eingießen seiner Tetrazolösung in kochenden Alkohol[8].

Tetramethylbenzidin ist darstellbar durch Oxydation von Dimethylanilin bei etwa 200° mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Terpentinöl, Nitroverbindungen, Quecksilbersalzen usw.[9], sein Dinitroderivat kann nach *W. Michler* und *S. Pattinson* aus Tetramethylbenzidin und Natriumnitrit erhalten werden[10], siehe auch *Täuber*[11], ferner *Epstein*[12].

Tetranitrotetramethylbenzidin kann erhalten werden[13], indem man Dimethylanilin, ohne zu kühlen, in 1 Teil rohe Salpetersäure und 1 Teil Wasser einträgt, oder durch Weiternitrieren des Nitrierungsgemisches (also der schwefelsauren Lösung) des Dinitrotetramethylbenzidins nach 12stündigem Stehen mit weiteren 2 Mol. Salpeter.

Diphenylmethanderivate.

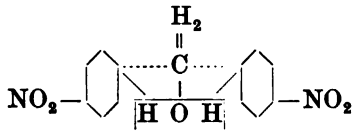
Man erhält diese nach allgemeiner Reaktion aus o- und p-Aminobenzylanilin, seinen Homologen, Derivaten und Substitutionsprodukten durch Kondensation mit den Salzen primärer, sekundärer und tertiärer Amine, deren Parastellung frei sein muß[14].

Diaminodiphenylmethan kann z. B. so erhalten werden aus 12,3 Teilen Aminobenzylanilin durch Digerieren mit 13 Teilen salzsauren Anilins in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade, bis das Anilin verschwunden ist. Durch Neutralisieren mit Natronlauge fällt Diaminodiphenylmethan als ein bald erstarrendes Öl. Über die Herstellung von Dioxydiphenylmethan siehe die Literatur[15].

---

[1] D. R. P. 116 871 und 116 467.
[2] *Täuber:* Ber. **23**, 796.
[3] *Starke:* Journ. f. prakt. Chemie **59**, 219.
[4] *Gerber:* Dissert. Basel 1889.
[5] Ber. **24**, 197; vgl. Ber. **25**, 133.
[6] Anmeldung E. 7699 von 1901, zurückgezogen 1902.
[7] *Losanitsch:* Ber. **4**, 405.
[8] D. R. P. 129 147.
[9] D. R. P. 127 179 und 127 180.
[10] Ber. **14**, 2164 und **17**, 118.
[11] Ber. **23**, 795.
[12] D. R. P. 126 165.
[13] D. R. P. 131 874.
[14] D. R. P. 96 762 und 107 718.
[15] Ber. **27**, 1814; Annalen **283**, 163.

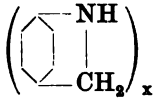
Die Formaldehydkondensationen[1]) vollziehen sich nach dem Schema:



Über o-o'-Dinitro-p-p'-diamino[2] bzw. -tetramethyldiaminodiphenylmethan und Dinitrodioxydiphenylmethan siehe die Literatur[3].

Mononitroderivate sind rein nur erhaltbar, wenn mit großem Basenüberschuß (Base : Salpetersäure = 2 : 1) gearbeitet wird. Das Gemisch von Base und nitriertem Produkt wird durch fraktionierte Fällung der schwefelsauren Lösung getrennt. Die Polynitroverbindungen entstehen auch durch Weiternitrieren der niederen Nitrierungsgemische mit Salpeter. Tetramethyldiaminobenzophenon, durch Sättigen einer Dimethylanilinlösung mit Phosgen erhaltbar[4], wird für Zwecke der Schwefelfarbstoffdarstellung di- bzw. polynitriert[5].

Anhydro-p-aminobenzylalkohol[6] wird erhalten aus Anhydroformaldehydanilin durch Polymerisation unter dem Einfluß starker Mineralsäuren. Der Körper



gibt, mit Schwefel verschmolzen[7], diazotierbare, dehydrotoluidinähnliche Basen. Auch stickstofffreie Methane, die sich von Phenolen, Kresol, Salicylsäure, m-Kresotinsäure usw. ableiten, wurden neuerdings in braune Schwefelfarbstoffe übergeführt[8].

Anthrachinonderivate.

α-Chloranthrachinon kann ebenso wie andere Halogenanthrachinone aus α-Aminoanthrachinon nach *Sandmeyers* Methode erhalten werden[9], da beim direkten Halogenisieren Gemenge verschieden hoch halogenisierter Anthrachinon entstehen[9]. β-Chloranthrachinon entsteht durch Erhitzen von 4-Chlorbenzoylbenzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 160°[10].

Über die Darstellung der zur Schwefelfarbstoffabrikation verwendeten Anthrachinonderivate, Alizarin- und anderer Farbstoffe, ferner von 4-p-Tolylamino-1-chloranthrachinon[11], 1-Amino-2 : 4-dibromanthrachinon[12], Bromanthrapyridon[13] siehe die Literatur.

---

[1] D. R. P. 67 001, 72 490, 73 946, 73 951 usw.
[2] *Gram:* Ber. **25**, 304.
[3] *Pinnow:* Ber. **27**, 3163. — Ber. **27**, 2323; D. R. P. 73 946 u. 73 951. Siehe Ber. **27**, 2323.
[4] *Michler:* Ber. **9**, 716 und 1900.
[5] Anmeldung E. 7865. *Epstein* und *Rosental:* Kl 22 d, 14. Sept. 1901.
[6] D. R. P. 95 184, ferner 95 600, 96 851, 83 544, 93 540.
[7] D. R. P. 98 813.
[8] D. R. P. 232 713.
[9] D. R. P. 131 538;
[10] D. R. P. 75 288.
[11] D. R. P. 206 536.
[12] *Claus, Diernfellner:* Ber. **14**, 1334.
[13] D. R. P. 192 201.

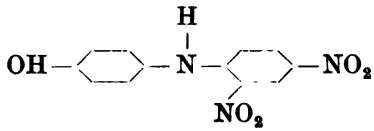
Dinitroanthrachinon[1] (Ausgangsmaterial für Anthrachinonschwarz[2]) wird durch direkte Anthrachinonnitrierung erhalten. Anthrachinonsulfosäure entsteht neben der Disulfosäure beim Erhitzen von 1 Teil Anthrachinon mit 2 bis 3 Teilen Vitriolöl auf 250 bis 260°[3].

Gruppe III und IV: Abkömmlinge des Diphenylamins.

Allgemeines.

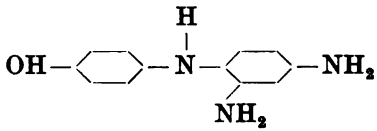
Zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen dienen zwei Gruppen von Diphenylaminderivaten: 1. Jene vom Typ des Oxydinitrodiphenylamins. Sie entstehen durch Kondensation von Halogennitrobenzolen mit Aminen der Benzol- und Naphthalinreihe und besitzen die Eigenschaft, durch Reduktion[4] der Nitrogruppen in ungefärbte leicht oxydable Diphenylaminbasen überzugehen. 2. Jene vom Typ der Leukochinonimidfarbstoffe. Die zugehörigen Indophenole und Indamine entstehen durch gemeinsame Oxydation von aromatischen Aminen (Diaminen, Aminophenolen) mit Phenolen bzw. von Aminen (Diaminen) mit Aminen und gehen durch gelinde Reduktion ebenfalls in ungefärbte, leicht oxydable Diphenylaminbasen über. Dementsprechend unterscheiden wir:

Gruppe III



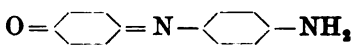
(Dinitrooxydiphenylamin)

gibt reduziert:



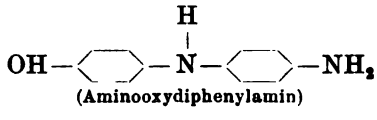
(Diaminooxydiphenylamin)

Gruppe IV



(Chinon-p-aminophenylimid)

gibt reduziert:



(Aminooxydiphenylamin)

Diphenylamin

wird nach einem älteren Verfahren[5] erhalten durch Erwärmen einer Lösung von Diazoaminobenzol in Anilin auf 150°, zunächst bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, dann höher bis zum Abdestillieren des unverbrauchten

[1] D. R. P. 81 244; siehe *Römer:* Ber. **16**, 366.
[2] D. R. P. 91 508.
[3] *Gräbe, Liebermann:* Annalen **160**, 131.
[4] D. R. P. 139 568 und 115 287.
[5] D. R. P. 62 309.

Anilins; die gleichzeitig gebildeten anderen Basen (o- und p-Aminodiphenyl) werden durch warme Salzsäure entfernt.

Vidal[1] benützte zur Darstellung von Diphenylaminderivaten die Eigenschaft des Phosphams (PN_2H)[2], reduzierend zu wirken, d. h. an hydroxylhaltigen Verbindungen seinen Stickstoff gegen zwei in verschiedenen Kernen befindliche Sauerstoffatome umzutauschen; es findet demnach Kondensation unter Bildung eines sekundären oder tertiären Amines statt:

$$4\,C_6H_4 \cdot OH + PN_2H = H_3PO_4 + 2\,NH\langle\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

Man kann auf diese Weise durch vorsichtiges Eintragen von Phenol in die auf 200° erhitzte Phosphorstickwasserstoffsäure nach Beendigung der Reaktion bei 250° Diphenylamin zu 90% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Diphenylamin ist ferner darstellbar durch 15stündiges Kochen von Anilin mit überschüssigem Brombenzol bei Gegenwart von Kupferjodür und etwas Pottasche[3].

Von direkt erhaltenen Derivaten kommen hier nur die Sulfierungsprodukte in Betracht. Diphenylamin ist sehr schwer monosulfierbar. Darstellungs- und Literaturangaben über die drei bekannten Monosulfosäuren finden sich in dem Patent von *E. Erdmann*[4]. Man erhält das Gemenge einer schwefelhaltigen und einer schwefelfreien Substanz durch Erhitzen von Diphenylamin in schwefelsaurer Lösung mit 20proz. rauchender Schwefelsäure auf 80 bis 100° bis eine Probe, mit Lauge übersättigt, keine Öltröpfchen mehr abscheidet[5]. Die beiden Körper sind durch siedendes Toluol in den löslichen, A, und in den unlöslichen, B, trennbar, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten, namentlich gegen warme konzentrierte Schwefelsäure, unterscheiden. Beide Substanzen geben, getrennt oder als Rohgemenge bei 50 bis 80° mit Salpetersäure nitriert, Polynitroverbindungen, die verschmolzen werden[6].

Gruppe III: Nitroderivate des Diphenylamins.

Sie entstehen, wie erwähnt, durch Kondensation von Benzol- oder Naphthalinhalogennitroverbindungen oder deren Sulfosäuren mit aromatischen Basen. Zur glatten Reaktion ist es erforderlich, daß das Halogenatom die nötige Beweglichkeit besitzt. Dies ist dann der Fall, wenn sich im Molekül außer dem Halogenatom mindestens zwei Nitrogruppen[7] oder

---

[1] D. R. P. 106 823.

[2] D. R. P. 64 346.

[3] D. R. P. 187 870; Journ. f. prakt. Chemie **48**, 462; siehe ferner zur Darstellung von Diphenylamin: D. R. P. 145 189, 145 605, 148 179.

[4] D. R. P. 181 179.

[5] D. R. P. 102 821; siehe *Merz* und *Weith:* Ber. **6**, 1512.

[6] Über p-p'-Dinitrodiphenylamin aus Diphenylamin mit salpetriger Säure siehe *Störmer* und *Hofmann:* Ber. **31**, 2535.

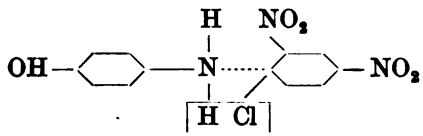
[7] *Clemm:* Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **1**, 178.

eine Nitro- und eine Sulfogruppe befinden. Günstig ist es, wenn jene so verteilt sind, daß eine der beiden Nitrogruppen in Ortho- und eine in Parastellung zum Halogenatom sich befindet[1] und wenn der zweite Kern in Orthostellung zur Aminogruppe gar nicht oder höchstens durch Hydroxyl substituiert ist.

Aber auch bei Halogen mononitroverbindungen läßt sich Kondensation erzielen, wenn man kleine Mengen Jod oder Jodkupfer zusetzt[2]), z. B. erhält man aus 10 Teilen p-Nitrochlorbenzol + 0,1 Teile Jod + 0,3 Teile metallisches Kupfer, durch Erhitzen bis zur Entfärbung, Hinzufügen von 75 Teilen Anilin + 5 Teilen Pottasche und 20stündiges Kochen unterm Rückflußkühler p-Nitrodiphenylamin[3].

1. Dinitrochlorbenzol-Kondensationsprodukte[4].

Die Kondensation erfolgt nach folgendem Schema:



(p-Aminophenol + Chlordinitrobenzol)

Offenbar wird die Reaktion um so glatter verlaufen, je leicher die Salzsäure auszutreten vermag. Man setzt daher stets salzsäurebindende Mittel, wie Acetate, Natronlauge[5], Soda, Kreide usw. zu. Eine derartige technische Kondensation — wohl eine der wichtigsten Reaktionen für das Gebiet der Schwefelfarbstoffe — vollzieht sich folgendermaßen: 1 : 2 : 4-Chlordinitrobenzol und Base werden in molekularen Verhältnissen in wässeriger Suspension unter Zusatz der theoretischen Menge (mit einem geringen Überschuß) Kreide unter Rühren und Dampfeinleiten unterm Rückflußkühler zum Sieden gebracht. (Im kleinen verwendet man alkoholische Lösung und statt Kreide Natriumacetat.) Das Chlordinitrobenzol schmilzt im siedenden Wasser und wird langsam verbraucht; die Kondensation verläuft zwar wesentlich langsamer als in alkoholischer Lösung, liefert jedoch ebenso reine Produkte. Nach dem Verschwinden der Ausgangsmaterialien wird noch warm ausgedrückt, nach Erkalten das krystallinische Produkt abgesaugt, gewaschen, und ohne weitere Reinigung verwendet. Die Krystallisationsfähigkeit aller dieser Chlordinitrobenzol-Kondensationsprodukte ist eine sehr große. Sie wurden zuerst studiert von *Clemm*[6], der die Reaktionsfähigkeit des Chlor- und Bromdinitro-

---

[1] D. R. P. 125 699.

[2] D. R. P. 185 663.

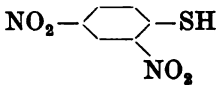
[3] Siehe auch *F. Ullmann* und *R. Dahmen:* Ber. **41**, 3744.

[4] Anilin: Ber. **9**, 977; o-Toluidin: Ber. **15**, 1236; p-Aminoacetanilid: Ber. **20**, 1853; p-p'-Dinitrodiphenylamin, seine Sulfosäuren usw.: Zeitschr. f. angew. Chemie **1899**, 1051; Aminochinolin: Journ. f. prakt. Chemie **77**, 472; Thiobenzoesäurederivate: Ber. **32**, 3532; ferner Anmeldung **K.** 17 339 u. a.

[5] F. P. 308 564.

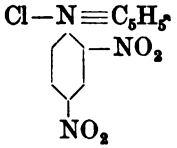
[6] Journ. f. prakt. Chemie **1**, ab S. 166.

benzols mit Ammoniak bzw. Anilin feststellte, während *Willgerodt*[1] Dinitrodiphenylamin, Dinitrophenylmercaptan

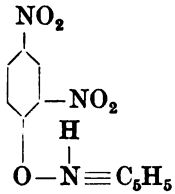


Dinitrotolylphenylamin, Tetranitrophenylbenzidin usw. darstellte. Später zeigte *Leymann*[2] die Einwirkung von Chlordinitrobenzol auf sekundäre und tertiäre Amine, und schließlich wies *Reitzenstein*[3] nach, daß Chlordinitrobenzol nur mit sekundären Aminen unter Bildung von Dinitrodiphenylaminderivaten reagiert, während es mit tertiären Aminen nur Additionsprodukte liefert[4]. Er stellte ferner fest, daß das später zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen benutzte Chlordinitrobenzolpyridinprodukt[5] ebenfalls durch Addition entsteht:

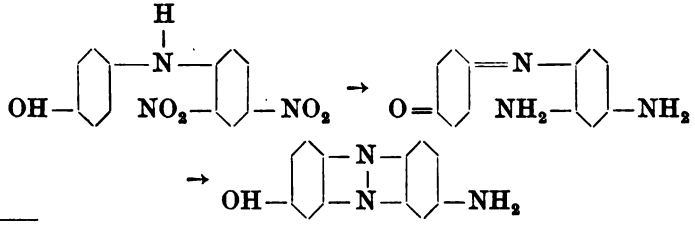
Es bildet sich zunächst Dinitrophenylpyridinchlorid[6],



das mit Alkalien in einen roten Körper übergeht (*Kalle*[5]); dieser letztere soll nach *Spiegel*[7] (siehe auch *Gail*[8]) die Konstitution eines Dinitrophenoläthers des Pyridins haben:

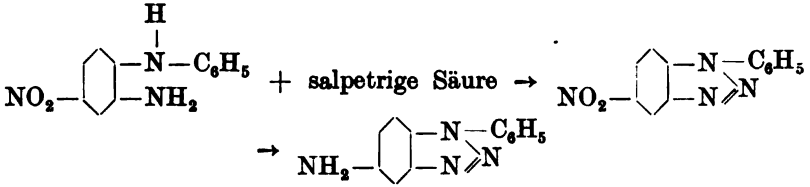


Ferner arbeiteten *Nietzky* und seine Schüler[9] mit diesen Einwirkungsprodukten von Chlordinitrobenzol auf Basen; sie verfolgten die (mit Eisen und Essigsäure erhaltenen) Reduktionsprodukte und deren Übergang über das Indophenol zum Phenazinderivat:



[1] Ber. **9**, 977.
[2] Ber. **15**, 1235.
[3] Journ. f. prakt. Chemie **68**, 251.
[4] Siehe *Rosenburgh:* Rec. trav. chim. **7**, 227.
[5] D. R. P. 118 390.
[6] *Vongerichten:* Ber. **32**, 2572; *Spiegel:* Ber. **32**, 2835; ferner Journ. f. prkt. Chem. **81**, 160.
[7] Ber. **34**, 3022.
[8] Inaug.-Dissert. Marburg 1899.
[9] Ber. **28**, 2973; siehe auch *Schöpff:* Ber. **22**, 900.

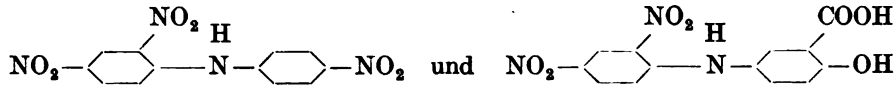
Sie reduzierten diese Dinitrodiphenylamine aber auch partiell (mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung) und stellten aus diesen Nitroaminodiphenylaminen, die stets derart entstehen, daß zuerst die in Orthostellung zum Diphenylaminstickstoff befindliche Nitrogruppe reduziert wird (S. 11), Azimide dar (Chlordinitrobenzol + Anilin kondensiert, partiell reduziert):



Folgende Beispiele dürften die allgemeine Anwendbarkeit der Kondensationsreaktion dartun:

38 kg m-Aminophenolsulfosäure (aus nitrierter Metanilsäure durch Behandeln mit Ätzalkalien erhalten) werden in 400 l Wasser und 11 kg Soda gelöst und nach Hinzufügen von 40 kg Chlordinitrobenzol unter Rühren langsam gekocht, während man eine Lösung von 12 kg Soda in 100 l Wasser zufließen läßt. Nach dem Erkalten krystallisiert das Produkt aus[1]. Ebenso erhält man die Kondensationsprodukte von Chlordinitrobenzol mit Aminoindazol (Schmelzp. 248°), mit Aminocarbonsäuren, Diphenylthioharnstoffen, aber auch mit Naphthylaminderivaten[2]. In letzterem Falle muß, wenn man von Naphthylaminsulfosäuren ausgeht, das Endprodukt als Natriumsalz ausgesalzen werden oder man muß durch Fällen mit Salzsäure die freie Sulfosäure abscheiden, wenn das Natriumsalz zu leicht löslich ist. — Chlordinitrobenzol und β-Naphthylamin kondensieren sich schon ohne Lösungsmittel, mit α-Naphthylamin wird zweckmäßig in alkoholischer Lösung gearbeitet, wobei sich in der Kälte zunächst ein Additionsprodukt bildet[3].

Nach einer originellen Methode[4] kann man auch molekulare Gemenge von Chlordinitrobenzol-Kondensationsprodukten verschiedener Art erhalten, indem man z. B. den Azofarbstoff aus 28 Teilen p-Nitranilin + 20 Teilen Phenol mit 200 Teilen Eisen + 50 Teilen 50 proz. Essigsäure reduziert und in die vom Eisen befreite Reduktionsbrühe 10 Teile Natriumacetat und 80 Teile Chlordinitrobenzol einträgt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf etwa 90° kann das Gemenge der Kondensationsprodukte von Chlordinitrobenzol mit p-Phenylendiamin einerseits und mit p-Aminophenol anderseits abgeschieden werden. Ebenso gibt der Azofarbstoff p-Nitranilin-Salicylsäure, reduktiv gespalten und mit 2 Mol. Chlordinitrobenzol kondensiert, ein Gemenge der Kondensationsprodukte[5]:



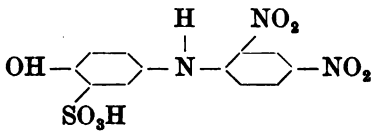
[1] D. R. P. 143 494.
[2] D. R. P. 132 922.
[3] *Reitzenstein:* Journ. f. prakt. Chemie **68**, 251.
[4] D. R. P. 141 970; siehe 105 632.
[5] D. R. P. 147 862.

Nach den Angaben der Patente sollen die aus diesem Gemenge erhaltenen Schwefelfarbstoffe kein Gemenge mehr sein, sich also von den Farbstoffen unterscheiden, die man durch Verschmelzen der einzelnen Komponenten und folgendes Mischen der Farbstoffe erhält.

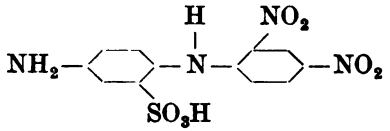
Die so erhaltenen Dinitrodiphenylaminkörper sind nun verschiedener Umwandlungen fähig, die zu Körpern führen, die in der Polysulfidschmelze wieder andere Schwefelfarbstoffe ergeben, als die ursprünglichen Substanzen. Abgesehen von Derivaten, wie sie z. B. durch Acetylierung am Diphenylaminstickstoff erhalten werden[1], entsteht z. B. durch Kochen von 40 Teilen Dinitrooxydiphenylamin, gelöst in 80 Teilen Natronlauge von 40° Bé und 240 Teilen Wasser, während 3 bis 4 Stunden unterm Rückflußkühler, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hat, ein Umwandlungsprodukt unbekannter Konstitution, das, durch Salzsäure gefällt, ein schwarzes amorphes Pulver darstellt[2].

Dasselbe Ausgangsmaterial gibt, mit der fünffachen Menge Natriumsulfit in der fünffachen Menge Wasser gelöst und im Autoklaven einige Stunden auf 150 bis 180° erhitzt, vermutlich eine Sulfosäure, die, wie der vorige Körper, in der Polysulfidschmelze einen braunen Schwefelfarbstoff liefert[3].

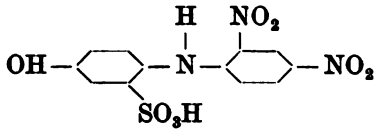
Die Einführung einer Sulfogruppe in das Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol und p-Phenylendiamin wird, wie folgt, beschrieben: 65 Teile des Kondensationsproduktes werden mit 100 Teilen Wasser und 250 Teilen mit Natronlauge fast neutralisierter Bisulfitlauge von 46% im Autoklaven 2 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Ansäuern in der Kälte fällt die Sulfosäure aus[4]. Sie gibt einen braunen Schwefelfarbstoff und muß folgendermaßen konstituiert sein:



weil die aus 1-Amino-4-oxy-2-benzolsulfosäure[5], ebenso wie die aus p-Phenylendiaminsulfosäure[6], mit Chlordinitrobenzol entstehenden Kondensationsprodukte, entsprechend ihrer Bildungsweise, sicher die Konstitution



und



haben und schwarze Schwefelfarbstoffe geben (siehe S. 182).

---

[1] *A. Claus:* Ber. **14**, 2366.
[2] D. R. P. 112 484.
[3] D. R. P. 125 588.
[4] D. R. P. 125 584.
[5] D. R. P. 143 494.
[6] D. R. P. 109 353.

Dinitrooxydiphenylamin geht mit Chlorschwefel (im Gegensatz zu einem andern bekannten Fall[1] der Chlorschwefeleinwirkung) nicht direkt in einen Schwefelfarbstoff über[2], sondern in ein Zwischenprodukt, das, mit Alkalien zur Trockne eingedampft, erst den Schwefelfarbstoff gibt[3].

In die fertig gebildeten Dinitrodiphenylamine lassen sich durch Weiternitrieren noch mehr Nitrogruppen einführen[4], so daß man vom Diphenylamin selbst bis zum Hexanitroderivat (das ist die Muttersubstanz des früher verwendeten Farbstoffes Aurantia) gelangen kann. Man erhält es nach einem *Griesheimer* Patent[5] über das Tetranitroprodukt aus Dinitrodiphenylamin durch Nitrierung mit Salpetersäure von 32° Bé und Weiternitrieren mit rauchender Salpetersäure von 46° Bé bei 100°, oder nach *Austen*[6] durch Kondensation von Chlortrinitrobenzol (Pikrylchlorid) mit m-Nitranilin und Weiternitrieren.

Dinitrodiphenylamine[7] oder ihre Sulfosäuren[8] werden durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 90 bis 95° oder durch Nitrieren mit Mischsäure in Gemenge von Nitrokörpern übergeführt. Man kann jedoch auch zu einheitlichen Polynitrodiphenylaminen gelangen, wenn man Ausgangsmaterialien, die reich an Nitrogruppen sind, kondensiert; so erhält man aus Chlordinitrobenzol und Pikraminsäure[9] Tetranitrooxydiphenylamin (über Tetranitrodiphenylamin siehe ferner[10]). Die Anhäufung von Nitrogruppen im Molekül des Diphenylamins führt jedoch nicht mehr zu schwarzen Schwefelfarbstoffen (siehe Substitutionsregelmäßigkeiten).

Partiell reduzierte Dinitrooxydiphenylamine können schließlich durch Einwirkung organischer Säuren oder Säurechloride in Anhydroverbindungen übergeführt werden[11]. Kocht man z. B. 5 Teile Nitroaminooxydiphenylamin mit 10 Teilen 25proz. Ameisensäure 5 bis 6 Stunden unterm Rückflußkühler, so erhält man die Methenyl-, bei Verwendung von Essigsäureanhydrid die Äthenyl- und von Benzoylchlorid die Benzenylverbindung; diese sind sämtlich in Lauge schwer löslich und zersetzen sich zum Teil beim Erwärmen mit stark alkalischen Flüssigkeiten.

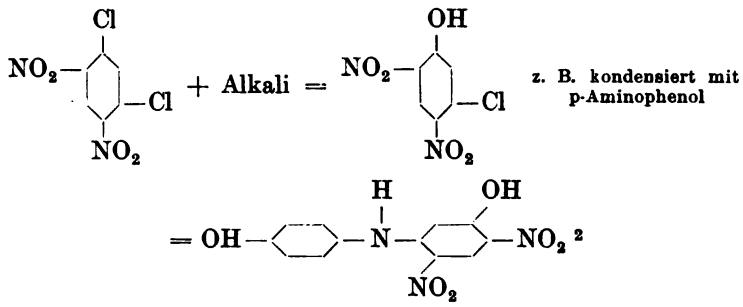
2. Andere Halogennitrokörper und ihre Kondensationsprodukte.

Die Kondensationen verlaufen hier genau so wie mit Chlordinitrobenzol; doch herrscht in ihrer Verwendungsmöglichkeit insofern große Mannigfaltigkeit, als die Dihalogennitroverbindungen zwei reaktionsfähige Halogenatome

[1] D. R. P. 103 646.
[2] D. R. P. 109 586.
[3] D. R. P. 111 950.
[4] Vgl. *F. Réverdin* und *E. Delétra:* Ber. **37**, 1727.
[5] D. R. P. 86 295.
[6] Ber. **7**, 1249.
[7] D. R. P. 101 862.
[8] D. R. P. 106 039; siehe auch 117 820.
[9] D. R. P. 111 789.
[10] *Wedekind:* Ber. **33**, 432.
[11] D. R. P. 175 829.

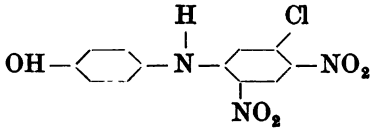
besitzen, die mit 2 Mol. Base in Reaktion zu treten vermögen[1]. Man kann aber auch das Halogen gegen OH, SH, CNS usw. ersetzen und nachträglich die Kondensation ausführen, wodurch man zu höher substituierten Dipenylaminderivaten gelangt.

4 : 6-Dinitro-1 : 3-Dichlorbenzol vermag demnach, wie folgt, zu reagieren:

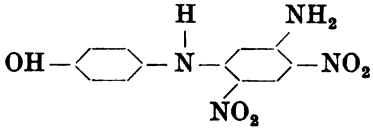


[2]

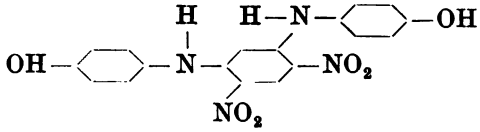
Oder man kondensiert zuerst zum Dinitrochloroxydiphenylamin



und erhitzt dieses mit Ammoniak im Autoklaven zwecks Darstellung des o-p-Dinitro-m-amino-p′-oxydiphenlyamins[3] oder man kondensiert weiter mit Base (Aminophenol) unter Acetatzugabe in alkoholischer Lösung, um das Chlor gegen den Basenrest einzutauschen.



bzw.



Das letztere Produkt ist natürlich auch direkt aus 2 Mol. p-Aminophenol und 1 Mol. Dichlordinitrobenzol erhältlich[4] und eine weitere Variante ergibt sich schließlich dadurch, daß die beiden Moleküle des Amines verschiedener Natur sein können, so daß man je nach Wahl des zweiten Moleküls (z. B.

[1] *Nietzky* und *Schedler:* Ber. **30**, 1666 konnten in das Dichlordinitrobenzolmolekül nur einen Anilinrest einführen.

[2] D. R. P. 135 635.

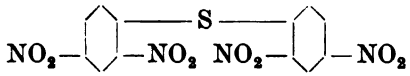
[3] D. R. P. 116 172.

[4] D. R. P. 112 298.

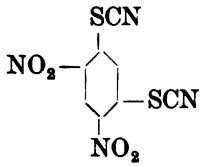
Aminophenolsulfosäure, Aminosalicylsäure, o-Aminophenol usw.) zu den verschiedensten Körpern kommen kann[1].

Ebenso verhält sich das 1 : 4-Dichlor-2 : 6-Dinitrobenzol[2]. Die Kondensation mit dem ersten Molekül erfolgt in allen Fällen unterm Rückflußkühler, jene mit dem zweiten Basenmolekül wird zweckmäßig im Autoklaven bei niedrigem Druck (2 Stunden bei 120° genügt in den meisten Fällen) vollzogen.

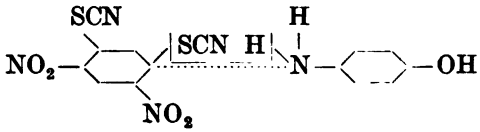
Die schwefelhaltigen Dinitrobenzole entstehen nach demselben Reaktionsschema aus den Halogennitrobenzolen, wie sich die Kondensation der letzteren mit Basen vollzieht. So entstehen Mercaptane, Sulfide und Disulfide der Dinitrobenzole, z. B. das Tetranitrodiphenylsulfid[3]



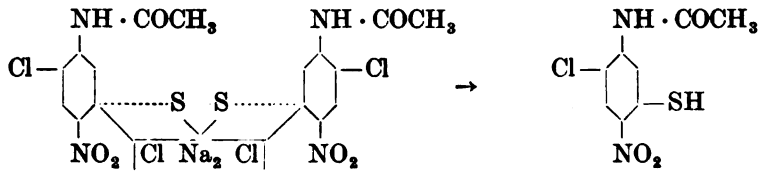
durch zweistündiges Digerieren von 40 Teilen Chlordinitrobenzol mit 150 Teilen Schwefelnatrium in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade bei 90°, oder die Di-rhodandinitrobenzole[4]



wenn man Dichlordinitrobenzol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Rhodansalzen kocht. Diese Körper sind befähigt, mit Aminophenol u. dgl. bei Gegenwart von Acetaten in alkoholischer Lösung unter Abspaltung von 1 Mol. Rhodanwasserstoffsäure zu reagieren:



Das Acetylamino-4-nitro-3 : 6-dichlorbenzol wird in analoger Weise zunächst mit Na_2S_2 in das Disulfid übergeführt, das bei der Reduktion in 2 Mol. des entsprechenden Thiophenols zerfällt[5]:

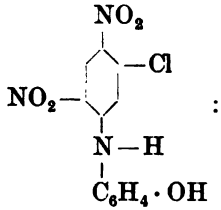


[1] D. R. P. 114 270, genaue Darstellungsvorschriften in D. R. P. 121 211.
[2] D. R. P. 116 677.
[3] Annalen **197**, 75 und D. R. P. 144 464. — Dinitrophenylrhodanid Americ. Ch. I. 8, 90.
[4] D. R. P. 122 605 und 122 569; vgl. Ber. **18**, 331 und **29**, 2362.
[5] D. R. P. 210 886.

Ganz analog erfolgt die Bildung der Nitrothiophenole aus dem Dinitrodiphenylsulfid durch Behandeln mit Na_2S oder Na_2S_2 oder NaSH (ein höheres Sulfid als Na_2S_2 zu verwenden ist zwecklos, da dann Schwefel abgeschieden wird):

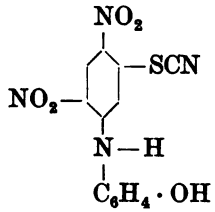
$$4\,\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\C_6H_4NO_2\end{matrix}\!\!>S + 3\,H_2O + 2\,NaSH = 8\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NO_2\\SH\end{matrix} + Na_2S_2O_3\ ^{1}.$$

Auch die fertig gebildeten Dinitrodiphenylamine reagieren in alkoholischer Lösung oder Suspension mit Schwefelungsmitteln:

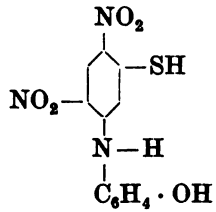


:

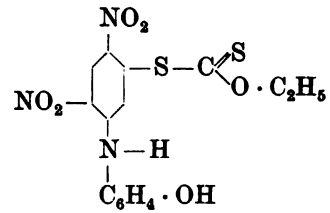
(I)



(II)



(III)



und gelangen in dieser Form zur Schmelze. Die Thiophenole (II) entstehen aus den Rhodanprodukten (I) durch Behandlung mit KSH in alkoholischer Lösung, der Austausch der Rhodangruppe gegen die Sulfhydrylgruppe, wie auch des Halogenatomes gegen letztere, erfolgt übrigens auch in der Polysulfidschmelze[2].

Schließlich ergeben sich noch wertvolle Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe durch Kondensation der Chlornitrobenzolsulfosäuren mit Aminophenolen und ähnlichen Körpern. Man kondensiert in diesem Falle, der Natur der Sulfosäuren entsprechend, ausschließlich in wässeriger Lösung ebenfalls unter Zusatz salzsäurebindender Mittel. Man erhitzt z. B.[3] 260 Teile p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure mit 110 Teilen p-Aminophenol und 136 Teilen Natriumacetat oder Kreide[4] in 100 Teilen Wasser 6 bis 8 Stunden unterm Rückflußkühler zum Sieden. Man kann auch unter Druck arbeiten[5]; in diesem Falle genügt es, wenige Stunden auf 120° zu erhitzen. Beim Ansäuern fällt die freie Nitrooxydiphenylaminsulfosäure aus, in anderen Fällen fällt man die Sulfosäuren mit KCl als schwerlösliche Kaliumsalze. Meistens werden

---

[1] D. R. P. 228 868; Ber. **41**, 2269; Beilstein II, 815.

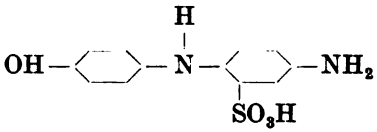
[2] D. R. P. 122 606.

[3] D. R. P. 109 352, ferner 86 250; Anmeldung **A.** 3854, Kl. 12, *A.-G. für Anilinfabr. Berlin*, 1894, versagt 1895; Anmeldung **F.** 9181, Kl. 12, *Farbwerke Mühlheim*, 1897, versagt 1898.

[4] D. R. P. 107 061.

[5] D. R. P. 114 265 und 113 516.

sie jedoch überhaupt nicht abgeschieden, sondern man reduziert gleich in Lösung weiter mit Eisen und Essigsäure zur Aminooxysulfosäure.

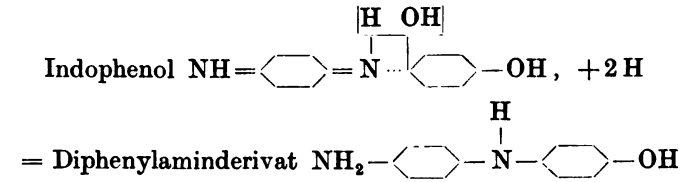


Der Übergang zur nächsten Gruppe der Indokörper ergibt sich nun durch die Möglichkeit der Abspaltung der Sulfogruppe. Wie man sieht, liegt dann ein Aminooxydiphenylamin, das einfachste Leukoindophenol, vor. Diese Abspaltung der Sulfogruppe wird vollzogen durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck[1] (beim Erhitzen mit Ätzalkalien wird die Sulfogruppe gegen OH ausgetauscht[2]), besser durch Kochen mit 60proz. Schwefelsäure[3] im offenen Gefäß oder, da der Siedepunkt dieser Säure bei 160° liegt, zur Vermeidung von Zersetzungen durch Erhitzen mit derselben Säure auf nur 100°[4], wodurch die Sulfogruppe ebenfalls glatt abgespalten wird. Man kann auf diesem Wege zu Diphenylaminderivaten gelangen, die auf dem Wege der Indophenolbildung nicht zugänglich sind.

Gruppe IV: Diphenylaminderivate vom Typ der Leukoindophenole und Leukoindamine.

Die Muttersubstanz dieser wichtigen Ausgangsmaterialien für die blauen Schwefelfarbstoffe ist das Chinonmono- und Chinondiimid

zwei Körper, die in Substanz erst in neuerer Zeit von *Willstädter*[5] dargestellt wurden, während ihre Derivate schon lange Zeit bekannt sind (S. 121). Von diesen beiden Substanzen leiten sich die Indokörper durch Ersatz eines Imidwasserstoffatomes gegen Phenyl ab, und ihre Konstitution erscheint demnach bestimmt: sie sind Chinonimidabkömmlinge, die durch Reduktion in Diphenylaminderivate übergehen:

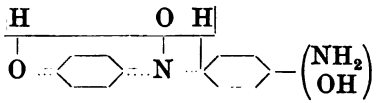


[1] D. R. P. 112 180.
[2] D. R. P. 111 891: Darst. von p-Oxy-p'-amino-o'-oxydiphenylamin.
[3] D. R. P. 117 891 und 119 009.
[4] D. R. P. 193 351.
[5] Ber. **37**, 1494 und 4605.

Die von *H. Köchlin* und *O. N. Witt* entdeckten Indophenole und Indamine[1] bilden eine Farbstoffklasse, deren Vertreter als praktisch verwendete Farbstoffe nur in vereinzelten Fällen in Betracht kommen[2]; ihre Derivate, z. B. ihre Thiosulfosäuren, sind für die Schwefelfarbstoffindustrie als Ausgangsmaterialien von größter Bedeutung:

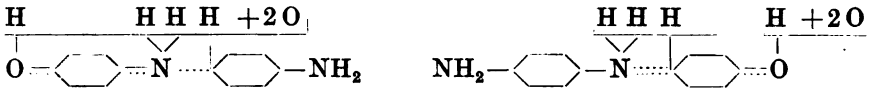
Sie werden erhalten:

1. Durch Kondensation von Nitrosophenolen oder Chlorchinonimiden mit Phenolen oder Aminen mit freier Parastellung[3]



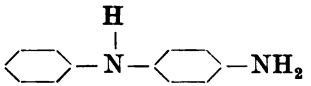
(S. 160)

2. Durch gemeinsame Oxydation von Phenolen mit p-Diaminen oder p-Aminophenolen oder durch Oxydation von letzteren mit Monaminen, die freie Parastellung besitzen:

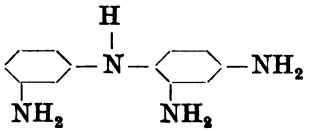


Diese beiden für unsere Zwecke in Betracht kommenden Darstellungsweisen sind zugleich in der Technik angewendet[4] (siehe unten). Aus diesen Bildungsweisen und der Konstitution der Indokörper[5] geht hervor, daß tertiäre Diamine keine Indamine geben können, da in diesem Fall das Brückenstickstoffatom nicht „tertiär werden" kann, was zur Bildung der Indokörper unbedingt erforderlich ist; die verwendeten Mono- oder Diamine können jedoch sekundär oder tertiär sein (letztere unsymmetrisch).

Aus Diphenylaminderivaten entstehen Indokörper nur dann durch Oxydation, wenn die Parastellungen beider Kerne durch Hydroxyl oder Amin substituiert sind, die Diphenylaminabkömmlinge:



ebenso wie



liefern keine Indokörper[6].

---

[1] D. R. P. 1595 und Zusatz 19 231.

[2] D. R. P. 15 915. Das Indophenol aus Nitrosodimethylanilin und α-Naphthol ist als Naphthol- oder Küpenblau verwendet; es wird, weil in der Küpe färbbar, von *Durand* und *Huguénin* als Zusatz zur Indigoküpe vorgeschlagen, E. P. 15 496/88; ferner *Möhlau:* Ber. **16**, 2845.

[3] In 60 bis 90 proz. Schwefelsäure: Anmeldung G. 18 494, Kl. 12q, 1903; bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure: E. P. 15 935/1904. Anmeldung A. 10 389, versagt 1906 = F. P. 345 099. Vgl. Anmeldung G. 18 017 und Zusatz G. 18 630 und 18 780, Kondensation bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Borsäure; siehe auch D. R. P. 184 601, 184 651 und 189 212. — Die *Liebermann*schen Körper: Ber. **7**, 247, 1089.

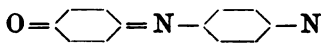
[4] Über eine durch Oxydation mittels Luft erfolgende Indophenolbildung siehe E. P. 25 851/02, *Höchst.*

[5] Siehe ferner D. R. P. 69 250, 75 292 usw.; aus Hydrazotoluol entstehen durch Reduktion Diphenylaminkörper.

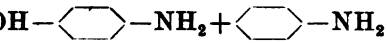
[6] *Nietzky:* Ber. **28**, 2980.

Die Indophenole sind zuweilen weiterer Kondensation fähig; so kondensiert sich z. B. das Indophenol aus Dimethyl-p-phenylendiamin und Phenol mit geschmolzenem Resorcin[1], vermutlich unter Bildung von Phenoläthern.

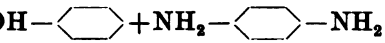
Isomere von Indokörpern, die sich nur durch die Art ihrer Doppelbindung unterscheiden, sind bis jetzt nicht aufgefunden worden; dementsprechend geben p-Aminophenol + Anilin und p-Phenylendiamin + Phenol, zusammen oxydiert, ein und dasselbe Indophenol:



entsteht ebenso aus



wie aus

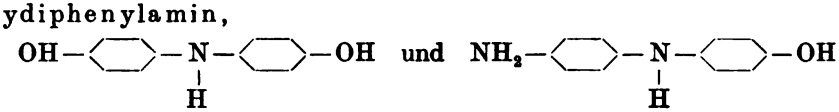


Indokörper aus Nitrokörpern zu bilden ist ebenso unmöglich, wie die Anwendung der *Friedel-Crafts*schen Reaktion auf Nitrokohlenwasserstoffe, weil die Nitrokörper bezüglich der Parastellung reaktionsträger sind.

Eine vorzügliche Übersicht über die Literatur der Indokörper findet sich in einem französischen Patent der *Basler chemischen Industriegesellschaft*[2].

Die Indokörper sind häufig prächtig krystallisierende Substanzen, deren basische Abkömmlinge (Indamine) ebensowenig beständig gegen die verschiedensten Reagentien sind wie die hydroxylhaltigen (Indophenole); sie zerfallen leicht unter Bildung von Chinon und p-Diaminen. Dialkylaminooxydiphenylamin (Immedialreinblaubase) zerfällt z. B. leicht unter Abspaltung von Dialkylamin und Bildung von Dioxydiphenylamin, wenn die Polysulfidschmelze zur Bildung des Immedialreinblaus überhitzt wird. Gegen Säuren und Alkalien sind die Leukoindophenole relativ beständig; ihre alkalischen Lösungen sind wie jene der Schwefelfarbstoffe an der Luft leicht oxydabel; den Schwefelfarbstoffen gleichen sie auch in der Färbbarkeit der wenigen Glieder dieser Reihe, die als Farbstoffe in Betracht kommen: man bringt sie als Leukoverbindungen auf die Faser und oxydiert sie daselbst zum Farbstoff. Die Indophenolfarbstoffe sind sehr licht- und seifenecht, aber absolut säureunecht, merkwürdigerweise jedoch beständig gegen konzentrierte Mineralsäuren (siehe Nitrosophenolkondensation S. 160).

Die einfachsten Körper dieser Reihe sind das Dioxy- und das Aminooxydiphenylamin,



besonders in Form ihrer Derivate wichtige Schwefelfarbstoffausgangsmaterialien.

Man erhält Dioxydiphenylamin[3] durch mehrstündiges Erhitzen von Hydrochinon mit Salmiak und Natronlauge oder eines Gemenges von p-

[1] Anmeldung F. 15 981, Kl. 12q, *Höchst*; zurückgezogen 1903.

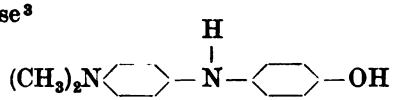
[2] F. P. 332 884; ferner *Gnehm* und Mitarbeiter: Journ. f. prakt. Chemie **69**, 161 und 223; Ber. **40**, 3412 und Fußnote 1 S. 158.

[3] *F. Schneider:* Ber. **32**, 690; siehe auch *Seyewitz:* Bull. de la Soc. chim. **3**, 811; über die Darstellung von Oxydiphenylamin siehe *Calm:* Ber. **16**, 2799.

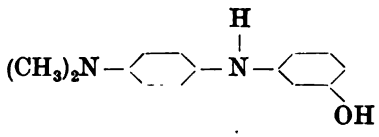
Aminophenol und Hydrochinon bei Gegenwart von Chlorkalcium unter Druck auf 160 bis 180°, oder durch Reduktion des Chinon-p-oxyphenylimids, oder nach *Girards* Diphenylaminsynthese durch Erhitzen von p-Aminophenol mit salzsaurem p-Aminophenol auf 150 bis 180°. Es löst sich leicht in Säuren und Alkalien, die alkalische Lösung färbt sich an der Luft unter Indophenolbildung tief grünstichig blau. Beim Schmelzen von salzsaurem p-Aminophenol (1 Mol.) mit mehr als 1 Mol. p-Aminophenol, 10 Stunden bei 160 bis 180°, erhält man neben Dioxydiphenylamin noch einen der Konstitution nach unbekannten Körper, der das Ausgangsmaterial für den schwarzen Schwefelfarbstoff Pyrolschwarz (Nr. 490, S. 458 siehe S. 173) bildet. Man erhält den Körper als Rückstand, wenn man aus der Schmelze das gebildete Dioxydiphenylamin mit Salzsäure[1] extrahiert.

Wichtiger noch ist das Aminooxydiphenylamin, das man durch Zusammenschmelzen von salzsaurem p-Aminophenol und p-Phenylendiamin bei 150 bis 180° erhält[2]; man befreit die Schmelze durch kochendes Wasser von unveränderten Ausgangsmaterialien und von der geringen Menge nebenbei gebildeten Dioxydiphenylamins und erhält die Base so als weiße, an der Luft durch Oxydation leicht grau werdende Substanz.

Die alkylierte Base[3]



kann ebenso aus Dimethyl-p-phenylendiamin dargestellt werden, während die Base

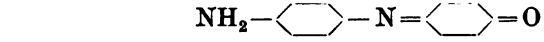


aus letzterem durch Zusammenschmelzen mit Resorcin, und zwar im Kohlensäurestrom, erhalten wird, wobei die Kohlensäure oxydative Nebenprozesse verhindert[4]. Aminooxydiphenylamin ist ferner, wie schon S. 154 gesagt wurde, darstellbar aus p-Nitrochlorbenzolsulfosäure durch Kondensation mit p-Aminophenol, Reduktion und Abspaltung der Sulfogruppe[5] (siehe auch das Kondensationsprodukt von Nitrochlorbenzolsulfosäure und Aminosalicylsäure[6]). Die direkte Darstellung des Indophenols, dem dieses Aminooxydiphenylamin als Base entspricht, durch gemeinsame Oxydation der beiden Komponenten war bis vor kurzem nicht durchführbar[7]; erst durch eine Modifikation der gebräuchlichen technischen Verfahren (siehe S. 160) gelang es, auch dieses Indophenol in befriedigender Ausbeute zu erhalten.

---

[1] D. R. P. 117 348.
[2] D. R. P. 116 337.
[3] D. R. P. 134 947.
[4] D. R. P. 74 196.
[5] D. R. P. 117 891 und 119 009; ferner 193 351.
[6] D. R. P. 114 269.
[7] D. R. P. 139 204 und F. P. 317 219.

Die technische Darstellung der Indokörper soll an folgenden Beispielen beschrieben werden[1]. Das Schema ist stets dasselbe: die Komponenten werden in alkalischer oder saurer Lösung vereinigt und oxydiert. Je nachdem, ob für die Schwefelschmelze das Indophenol oder die Leukobase verwendet werden soll, wird das gebildete Indophenol als solches verschmolzen oder vorher reduziert. Die Schwefelfarbstoffe aus reinem Indophenol oder aus reiner Base unterscheiden sich zwar nicht voneinander, da das Indophenol in der Schmelze doch zunächst reduziert wird; oft aber ist durch vorherige Reduktion des Indophenols zur Base eine größere Reinheit des Ausgangsmaterials zu erzielen, wodurch auch die Reinheit der Nuance des Schwefelfarbstoffes in sehr beträchtlichem Maße beeinflußt wird; die Reduktion zur Base empfiehlt sich daher in manchen Fällen. Eine scheinbare Ausnahme bildet das Aminooxydiphenylamin selbst, das in der Schmelze zu einem indigoblauen Farbstoff führt[2], während das Indophenol



unter denselben Bedingungen einen blauschwarzen Farbstoff ergeben soll; doch dürfte es sich (siehe Schmelze, Kapitel Temperatur) hier um eine Folge der doch etwas verschiedenen Arbeitsbedingungen handeln[3].

1. Oxydation mit Hypochlorit in alkalischer Lösung[4].

14,6 Teile salzsaures p-Aminophenol werden in 26 Teilen Natronlauge von 30% und der nötigen Menge Wasser gelöst und mit einer Lösung von 14,4 Teilen α-Naphthol in 13 Teilen Natronlauge und 1000 Teilen Wasser vermischt. Unter Eiskühlung fügt man eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, entsprechend 3,2 Gewichtsteilen Sauerstoff, hinzu. Aus der tiefblau gefärbten Flüssigkeit wird mit Essigsäure das Indophenol gefällt, das nach dem Waschen und Trocknen direkt verschmolzen wird. Statt mit Säure können Indophenole auch mit Kochsalz aus der Bildungsflüssigkeit gefällt[5] werden.

2. Saure Oxydation mittels Chromat[6].

11 Teile p-Aminophenol, 10,7 Teile o-Toluidin, 200 Teile Wasser und 31 Teile Schwefelsäure von 66° Bé werden gelöst. Nach genügendem Eiszusatz stürzt man eine Lösung von 20 Teilen Natriumbichromat[7] in 200 Teilen Wasser ein und versetzt nach vollzogener Oxydation der Unbeständigkeit des Indophenols wegen sofort mit 75 Teilen Schwefelnatrium. Beim Anwärmen wird die tiefblaue Flüssigkeit zusehends heller in dem Maße, als das Indophenol als Leukoverbindung in Lösung geht; man filtriert schließlich vom Chromoxydhydrat und fällt im Filtrat die Base mit Salz und Natriumbicarbonat

[1] Darstellungsmethoden von Indokörpern betreffend: D. R. P. 19 231, 160 710, 157 288, 158 091; Anmeldung F. 15 981, Kl. 12, 1902 u. a.; siehe S. 155 und 156.

[2] D. R. P. 116 337, 179 884.

[3] Vgl. D. R. P. 222 406.

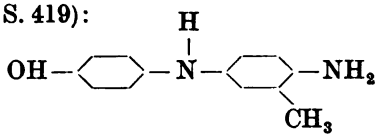
[4] Zum Beisp. D. R. P. 132 212.

[5] D. R. P. 191 863.

[6] Zum Beisp. D. R. P. 139 204.

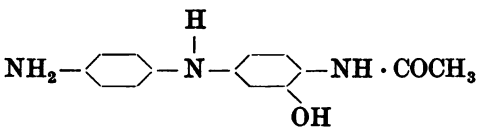
[7] In der Technik verwendet man stets das leicht lösliche Natriumsalz.

aus. Durch Umlösen aus verdünnter Salzsäure und Fällen der Lösung mit Soda unter Zusatz von etwas Bisulfit, um Oxydation zu verhindern, erhält man das p-Aminotolyl-p-oxyphenylamin, das Ausgangsmaterial für Immedialindon[1] (Nr. 291, S. 419):



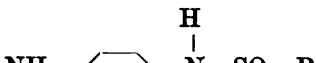
3. Oxydation mit Ferricyankalium in sodaalkalischer Lösung[2].

Man verwendet z. B. die vom Eisen befreite Reduktionsbrühe, erhalten aus 138 Teilen p-Nitranilin und fügt dieser Lösung von p-Phenylendiamin die Lösung von Acet-o-aminophenol zu, die durch Acetylieren von 109 Teilen o-Aminophenol erhalten wurde. Bei 0° oxydiert man mit einer Lösung von 1318 Teilen Ferricyankalium und 212 Teilen Soda in 4000 Teilen Wasser. Der blaue Niederschlag wird filtriert und mit einer warmen Lösung von 350 Teilen Schwefelnatrium in 3500 Teilen Wasser reduziert. Im Filtrate fällt man das Leukoindophenol mit Kohlensäure:



Darstellung einer Komponente und Indophenolbildung lassen sich dann vereinigen, wenn die erste Reaktion nahezu quantitativ verläuft. Man kann z. B.[3] 98 Teile Phenol, mit 2000 Teilen Wasser und 118 Teilen konzentrierter Natronlauge gelöst, mit einer Lösung von 1 Mol. Chlorkalk in o-o-Dichlorphenol verwandeln und dann nach teilweiser Abstumpfung der Lauge und Hinzufügen der Lösung von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin gleich weiter zum Indophenol oxydieren (nach 1 oder 3[3]). Die häufig gebrauchte Dimethyl-p-phenylendiaminlösung erhält man im großen aus dem technisch leicht zugänglichen Nitrosodimethylanilin durch Rühren seiner lauwarmen leicht essigsauren Lösung mit Eisenpulver bis zur Entfärbung. Die vom Eisen befreite Lösung wird titriert, sofort mit der berechneten Phenollösung versetzt und das Indophenol (z. B. durch Einleiten von Luft bei Gegenwart von Kupfersalzen) gebildet[4].

Wie die unsubstituierten und die dialkylierten Basen sind auch die monoalkylierten aromatischen Amine[5], ihre Arylsulfoderivate[6],



[1] Literatur: F. P. 317 219; Chem.-Ztg. **1903**, 1140; Journ. f. prakt. Chemie **69**, 161 und 223; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1268; Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 339.

[2] Zum Beisp. D. R. P. 156 478.

[3] D. R. P. 161 665 und Anmeldung F. 16 642, 1902, *Höchst*.

[4] F. P. 328 150 und Anmeldung F. 16 377, 1902, *Höchst*, zurückgezogen 1903.

[5] D. R. P. 133 481.

[6] D. R. P. 192 530 und Zusatz 197 083; Indophenoldarstellung: 160 710.

ihre Homologen und Substitutionsprodukte[1], wie z. B. Amino-o-kresol, Salicylsäurederivate usw. verwendbar. Die halogenisierten Indophenole, erhalten aus halogenhaltigen Komponenten, unterscheiden sich von den halogenfreien durch ihre größere Beständigkeit[2]. Sie sind zum Teil auch schwerer löslich, daher leichter zu reinigen; ein solches Indophenol, bzw. dessen Base, ist z. B. p-Oxy-p'-methylamino-m'-chlordipenylamin (aus Chlormonomethylanilin[3]).

Die einfachsten Indophenole, denen die Basen Dioxy- bzw. Aminooxydiphenylamin entsprechen, sind nach diesen Oxydationsmethoden nur dann darstellbar, wenn man bei möglichst niederer Temperatur, keinesfalls aber über 0°, arbeitet, während bei der Darstellung ihrer Homologen nach obigen Methoden ohne Gefahr 5° oder 10° über 0° erreicht werden können[4]. Die Ausführung wird nun derart geleitet, daß man die 0° kalte alkalische Lösung von p-Aminophenol und Phenol in die Lösung des Natriumhypochlorits eingießt, die durch Hinzufügen von Salz und Eis auf —16 bis —20° abgekühlt ist; während der Reaktion beim Eingießen steigt die Temperatur auf —3° bis höchstens 0° und das Indophenol scheidet sich in reiner Form krystallinisch ab[5]. Das Indophenol p-Phenylendiamin + Phenol[6] oder p-Aminophenol + Anilin[7] soll auch leicht durch gewöhnliche Ferricyankaliumoxydation darstellbar sein bei einer Temperatur zwischen 0 und +10°; das ausgefallene Indophenol wird rasch abgesaugt oder besser gleich in der Lauge mit Schwefelnatrium reduziert[8].

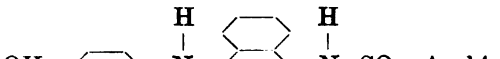
Die Darstellung von Indokörpern durch Kondensation von Nitrosophenol mit Basen in konzentriert oder fast konzentriert schwefelsaurer Lösung wird meist dann mit Erfolg ausgeführt (vgl. S. 156), wenn einer der Komponenten in wässerigen sauren oder alkalischen Flüssigkeiten nicht löslich ist, also z. B. bei Verwendung von Diphenylamin oder Carbazol als Komponente[9]. (Bei Verwendung von Diphenylamin verdünnt man die konzentrierte Schwefelsäure der leichten Sulfierbarkeit des Diphenylamins wegen zweckmäßig mit 10% Wasser.) Man löst z. B. 40 Teile Carbazol in 600 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und fügt eine Lösung von 30 Teilen Nitrosophenol in 500 Teilen konzentrierter Schwefelsäure hinzu; durch äußere Kühlung wird dafür gesorgt, daß dabei die Temperatur nicht über 15° bis höchstens 25° steigt. Man gießt dann auf Eis und filtriert das abgeschiedene Indophenol, um es als solches oder nach Reduktion mit Schwefelnatrium[10] als Base zur Polysulfid-

---

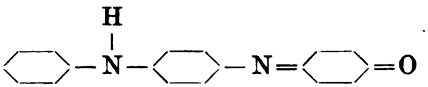
[1] D. R. P. 140 733.
[2] D. R. P. 152 689.
[3] Vgl. D. R. P. 158 091.
[4] Indophenol aus Acet-p-phenylendiamin + Phenol, D. R. P. 168 229.
[5] D. R. P. 157 288. (F. P. 326 088.)
[6] F. P. 328 110; Anmeldung F. 17 016, *Höchst*, 1902, versagt 1904 (E. 22 824/02).
[7] Anmeldung F. 17 502, *Höchst*, 1902.
[8] Siehe ferner D. R. P. 179 294, 179 295, 204 596; letzteres: Oxydation bei Gegenwart von Kupfersalzen mit Hypochlorit.
[9] A. P. 727 387 (enthält die genauere Vorschrift) ferner D. R. P. 205 391.
[10] D. R. P. 218 371 und 221 215.

schmelze zu bringen. Dieses Indophenol ist auch nach einer früher für Anthrachinon-[1] wie auch für komplizierte Azofarbstoffe[2] verwendeten modifizierten Oxydationsmethode[3] (siehe Oxydationsmethoden, S. 109) erhaltbar, indem man die Komponenten in konzentriert schwefelsaurer Lösung z. B. mit Braunstein zusammenoxydiert.

Die Indophenolbildung ist nicht auf Benzolderivate beschränkt; es lassen sich auch Naphthaline nach den geschilderten Verfahren mit Aminophenolen zusammenoxydieren, wodurch man wertvolle Ausgangsmaterialien für grüne und blaue Schwefelfarbstoffe erhält, z. B.:



Es kann ferner die Indophenolbildung mit einkernigen Molekülen fortgesetzt werden, wodurch man Tri- und Tetraphenyldi- bzw. -triaminderivate erhält. Z. B.: Aus Diphenylamin, in (mit 10% Wasser) verdünnter Schwefelsäure gelöst, kann man mit Nitrosophenol das Indophenol[5]



erhalten, das auch darstellbar ist durch Zusammenoxydieren von p-Aminodiphenylamin mit Phenol in saurer Lösung mit Chromat oder aus Diphenylamin und Aminophenol z. B. durch Oxydation in alkoholischer Lösung (F. P. 323 203, Beispiel II). Aus p-p'-Diaminodiphenylamin wurden durch gemeinsame Oxydation mit 1 oder 2 Mol. p-Aminophenol die Indophenole bzw. Leukobasen[6]

(Base vom Schmelzp. 185°)

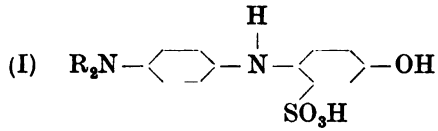
(Base vom Schmelzp. 208°)

erhalten. Die Reduktion dieser Körper wird zweckmäßig in alkoholischer Lösung mit Schwefelnatrium bei etwa 60° vollzogen.

Zuweilen lassen sich in die Indophenole Sulfogruppen einführen, wenn man sie mit neutralem Sulfit behandelt[7]. Läßt man z. B. 22,6 Teile Indophenol aus Dimethyl-p-phenylendiamin und Phenol in 250 Teilen Wasser mit 25,2 Teilen neutralem Sulfit längere Zeit stehen oder digeriert bei 60°, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und kocht dann auf, so fällt mit überschüssiger Salzsäure die Sulfosäure des Leukoindophenols aus; durch Oxy-

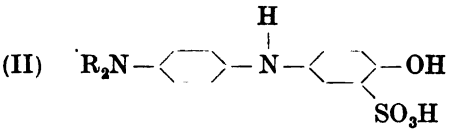
[1] D. R. P. 68 123, 68 124, 111 919.
[2] D. R. P. 87 976, 88 595.
[3] D. R. P. 227 323.
[4] D. R. P. 162 156, 187 823, 181 987 u. a.; über die naphthylierten Arylsulfamide vgl. *O. N. Witt* und *G. Schmidt:* Ber. **27**, 2370; D. R. P. 157 859.
[5] D. R. P. 150 553; F. P. 323 202; Anmeldung C. 10 964 von 1902, versagt 1904.
[6] D. R. P. 153 130.
[7] D. R. P. 129 325.

dation, z. B. mit Hypochlorit in alkalischer Lösung, wird die Indophenolsulfosäure erhalten. Bei Verwendung von Bisulfit statt neutralen Sulfits entsteht eine in Wasser sehr leicht lösliche isomere Sulfosäure[1]. Durch gemeinsame Oxydation von Dialkyl-p-phenylendiamin mit Phenolsulfosäuren[2] werden die in ihrer Konstitution bestimmten Sulfosäuren



(I)

und



(II)

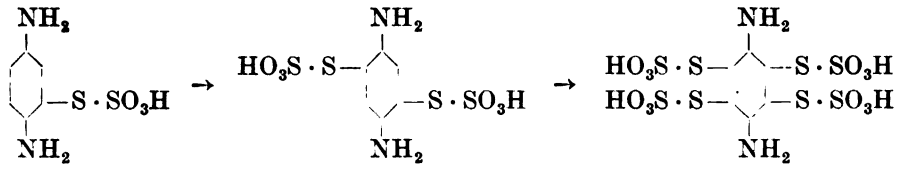
erhalten. Sie unterscheiden sich durch die Färbungen ihrer alkalischen und sauren Oxydationsprodukte und geben trübe bläulichgrüne (I) oder blaugraue (II) Schwefelfarbstoffe. Obige mit Sulfit erhaltenen Sulfosäuren verhalten sich völlig anders: in der Polysufidschmelze entsteht ein reinblauer Schwefelfarbstoff (Eklipseblau Nr. 275, S. 416); die Sulfogruppe dieser Säuren befindet sich demnach im Dialkylkern.

Thiosulfosäurederivate der Indokörper[3].

1. Die Clayton-Farbstoffe.

Wie im Kapitel Konstitution dargelegt wurde, ist man in der Lage, schwefelhaltige direkt ziehende Baumwollfarbstoffe in gewissem Sinne synthetisch aus Einzelkomponenten aufzubauen. Die Herstellung dieser letzteren, sowie die Oxydation zum Farbstoff, die dort nur flüchtig gestreift wurden, sollen hier im einzelnen besprochen werden.

Die erste Komponente zur Herstellung dieser Farbstoffe ist bekanntlich stets ein schwefelhaltiges Benzolderivat; ein solches erhält man durch Oxydation von p-substituierten Benzolderivaten, die imstande sind, in chinoide Körper überzugehen, bei Gegenwart von Natriumthiosulfat. Die so erhaltenen Di- und Tetrathiosulfosäuren, die in manchen Fällen zumeist in Form ihrer Kaliumsalze isoliert werden konnten, bilden sich über die Monothiosulfosäuren durch Eintritt weiterer Thiosulfosäurereste:



[1] D. R. P. 132 221; vgl. F. P. 308 669 S. 464, Nr. 530.
[2] D. R. P. 129 024; vgl. D. R. P. 171 028.
[3] Siehe Literatur usw. S. 44ff.; Darstellung D. R. P. 120 504.

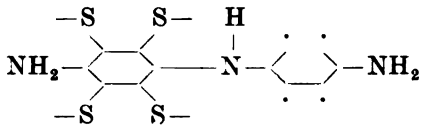
Am leichtesten isolierbar sind die Di- und Tetrathiosulfosäuren des p-Phenylendiamins; schwieriger wird die Dithiosulfosäure des Toluylendiamins erhalten; die Bildung einer Trithiosulfosäure des letzteren ist nachgewiesen, isoliert wurde sie nicht. Ebenso gelingt die Isolierung der Dialkyl-p-phenylendiamindithiosulfosäuren, wenn auch nicht so leicht wie jene der nichtalkylierten Base. Auf die Existenz der Thiosulfosäuren von p-Aminophenol, Hydrochinon und anderer ihrer Hydroxylgruppen wegen leicht löslicher Körper kann man nur schließen ihrer Fähigkeit wegen, ganz analoge Reaktionen und Farbstoffe wie die p-Phenylendiaminthiosulfosäuren zu liefern; ihrer leichten Löslichkeit und ihrer Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel wegen konnten sie nicht isoliert werden.

Die Lösung einer Dithiosulfosäure, wie sie zur Verwendung kommt, wird z. B. auf folgende Weise erhalten: 18,6 Teile p-Aminophenol werden in 33 Teilen Wasser und 16 Teilen 33proz. Salzsäure gelöst und mit 400 Teilen einer Lösung versetzt, die im Liter 440 g Aluminiumsulfat enthält. Bei 0° kommen 400 Teile einer Natriumthiosulfatlösung (445 g im Liter) hinzu; man oxydiert mit 500 Teilen einer Chromatlösung von 91,6 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter, der man 144 Teile 50proz. Essigsäure zugesetzt hat. Bei Verwendung von Nitrosophenol statt Aminophenol kann das Oxydationsmittel in Fortfall kommen; man digeriert in diesem Falle Nitrosophenol mit der aluminiumsulfathaltigen Thiosulfatlösung bei sehr gelinder Wärme bis zur Entfärbung. Man erhält die Thiosulfosäuren in Form ihrer verschiedenartig krystallisierenden Kaliumsalze, aus deren Lösung die Thiosulfosäuren durch Essigsäure in Freiheit gesetzt werden. Je nach der Zahl der Sulfogruppen unterscheiden sich die Produkte durch einige Reaktionen scharf voneinander: Die Monothiosulfosäure ist in Wasser schwer, in Sodalösung farblos löslich, die Dithiosulfosäure in Wasser leicht, in Sodalösung mit gelber Farbe löslich usw.

Die zweite Phase vollzieht sich derart, daß man der so erhaltenen Thiosulfosäurelösung eine Lösung von z. B. 37 Teilen p-Phenylendiamin in 33,2 Teilen 33proz. Salzsäure und 1000 Teilen Wasser zusetzt und bei gewöhnlicher Temperatur mit 750 Teilen der obigen Chromatlösung und 216 Teilen 50proz. Essigsäure oxydiert. Die Lösung enthält dann die Thiosulfosäure der Indokörper und wird in der dritten Phase nach Hinzufügen von 900 Teilen konzentrierter Schwefelsäure gekocht, worauf sich der Farbstoff abscheidet. Mit Nitrosophenol vollzieht sich nach Hinzufügen der Schwefelsäure die Farbstoffbildung direkt ohne Entstehen eines chinoiden Zwischenproduktes. Die einzelnen Phasen lassen sich auch vereinigen oder man kann von fertiggebildeten Indokörpern oder Diphenylaminderivaten ausgehen, und aus ihnen durch Oxydation bei Gegenwart von Thiosulfat Polythiosulfosäuren von Diphenylaminderivaten bilden, die beim Verkochen mit Säuren in die Farbstoffe übergehen. Es muß nur immer die Bedingung erfüllt sein, daß die Ausgangskörper imstande sind, für sich oxydiert in Körper mit chinoider Bindung überzugehen.

Durch die Verwendung der Tetrathiosulfosäuren wächst die Vielgestaltigkeit der entstehenden Produkte besonders deshalb, weil nach ihrer Ver-

einigung mit der zweiten Komponente diese den Charakter eines substituierten z. B. p-Aminophenoles oder p-Phenylendiamines erhält



und so ebenfalls befähigt ist, Thiosulfogruppen aufzunehmen. Als Regel ergibt sich demnach: daß immer so viel Sauerstoffatome zur Verfügung stehen müssen, als Thiosulfosäurereste eintreten sollen, plus 2 (eines zur Bildung des Diphenylamins und das zweite zur Herstellung der chinoiden Bindung). Es müssen also bei Verwendung fertiger Indokörper soviel Sauerstoffatome als Thiosulfosäurereste eintreten sollen, bei Verwendung der fertig gebildeten Diphenylaminkörper soviel Sauerstoffatome, als Thiosulfosäurereste eintreten sollen + 1, verfügbar sein. Dies gilt natürlich, der Nebenreaktionen wegen, nur approximativ. Verwendet man weniger Thiosulfat, als zur Bildung einer Dithiosulfosäure nötig ist, so gelangt man über Monothiosulfosäuren zu vorwiegend braunen Farbstoffen[1].

Die Tetrathiosulfosäure des p-Phenylendiamins entsteht durch Oxydation einer Lösung von 54 Teilen p-Phenylendiamin in 440 Teilen Eisessig bei Gegenwart von 750 Teilen Natriumthiosulfat in einer Verdünnung von 2400 Teilen Wasser und 1200 Teilen Eis mit 283 Teilen Bichromat. Mit Kaliumchlorid kann man aus dieser Lösung das rote krystallisierte Kaliumsalz der Tetrathiosulfosäure ausfällen (es geht leicht in eine gelbe Modifikation über). Aus ihrer Analyse und aus der Tatsache, daß mit salpetriger Säure keine Fällung mehr entsteht (siehe Phenylbisdiazosulfid, S. 45) und noch 2 Mol. salpetriger Säure zur Tetrazotierung verbraucht werden, folgt die Konstitution. Das isolierte Kaliumsalz der p-Phenylendiamintetrathiosulfosäure gibt ebenso wie die freie Säure und ihre Lösung (wie sie bei der Darstellung resultiert), z. B. mit Anilin zusammenoxydiert, beim folgenden sauren Verkochen den Farbstoff[2], der auch hier in einer Operation aus den Ausgangsmaterialien gebildet werden kann. Ausgehend vom fertigen Diaminooxydiphenylamin (gebildet aus 29,1 Teilen salzsauren p-Aminophenols und 21,6 Teilen m-Toluylendiamin) braucht man z. B. 150 bis 250 Teile Thiosulfat und 183 bis 275 Teile Natriummonochromat zur Bildung des chinoiden Thiosulfosäurezwischenkörpers je nach der Zahl der einzuführenden Thiosulforeste. Das Resultat ist annähernd das gleiche, ob man von den Einzelkomponenten, von den aus ihnen geblideten Indo- oder ihren Leukokörpern ausgeht, ob man die Thiosulfosäuren abscheidet oder nicht; die kleinen Unterschiede in den Farbstoffen erklären sich durch die Labilität der Thiosulforeste innerhalb des Moleküls. Dasselbe gilt von den Homologen, Nitro-, Amino-, Hydroxyl, Methyl, Methoxyl-, Halogen- usw.

[1] D. R. P. 127 440.

[2] Die Zahlen des Patentes 127 856 sind unrichtig, da das Molekulargewicht des Kaliumsalzes 712 und das des Anilins 93 ist, so daß auf 14,2 Teile des ersteren 1,86 und nicht 18,6 Teile Anilin kommen müssen.

Substitutionsprodukten der Einzelkomponenten[1]. In einem Schlußpatent[2] wird schließlich dargelegt, daß auch mehr als 1 Mol. der zweiten Komponente auf 1 Mol. der ersten Komponente kommen kann oder, da z. B. diese 2 Mol., die nunmehr die zweite Komponente bilden, nicht gleichartig zu sein brauchen, daß auch ein fertiger Indokörper mit einem Benzolkörper bei Gegenwart von Thiosulfat in Reaktion gebracht werden kann. Beispiel: 108 Teile p-Phenylendiamin (1 Mol.) und 280 Teile Anilin (3 Mol.) werden mit 4000 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und der entsprechenden Menge Wasser auf 10 000 Teile gelöst, bei 25° mit einer Lösung von 1750 Teilen Thiosulfat versetzt, mit 1236 Teilen (durch Natronlauge neutralisierten) Bichromats oxydiert und schließlich gekocht; der abgeschiedene Farbstoff wird filtriert, gewaschen, getrocknet. Oder: 272 Teile Di-p-aminodiphenylaminchlorhydrat (1 Mol.) wird mit 93 Teilen Anilin (1 Mol.) oder mit letzterem und außerdem noch 94 Teilen Phenol (1 Mol.) bei Gegenwart von Thiosulfat zusammenoxydiert, wodurch von vornherein Gebilde entstehen (bis einschließlich der zweiten Phase), die 4 Benzolkerne enthalten, in welcher Art gebunden, ist unbestimmt, da die Verkettung durch das saure Verkochen vor sich geht; die Farbstoffe dürften auch kaum mehr als theoretisches Interesse beanspruchen können.

2. Die Farbstoffe der Bad. Anilin- und Sodafabrik.

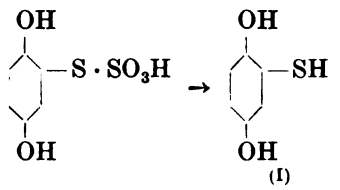
Hier entstehen, wie wir im Kapitel Konstitution gesehen haben, blaue Schwefelfarbstoffe, deren Bildung sich genauer verfolgen läßt; die Farbstoffe selbst zeigen allerdings noch gewisse Unterschiede von den echten Schwefelfarbstoffen; sie sind jedenfalls niedrigermolekulare Glieder dieser Reihe. Auch hier tritt die praktische Bedeutung (im Vergleich mit den aus Indophenolen in der Polysulfidschmelze gewonnenen Farbstoffen) gegen die theoretische bedeutend zurück[3].

Man bringt ebenfalls 2 Mol. in Reaktion miteinander; jedes dieser Moleküle enthält von vornherein schwefelhaltige Gruppen. Die zweite Komponente ist hier meistens die Thiosulfosäure des Dialkyl-p-phenylendiamins, während die erste Komponente durch geschwefelte Chinone verkörpert wird.

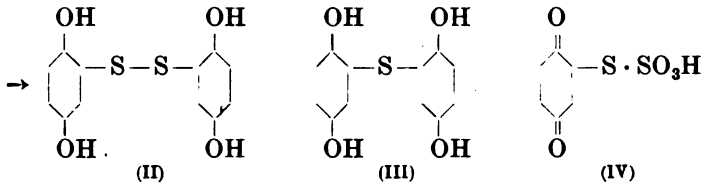
Letztere werden dargestellt[4]: Durch Behandlung von Chinon mit Schwefelungsmitteln, wie Schwefelwasserstoff, Thiosulfat, Schwefelalkalien, Rhodansalze, Xanthogenate usw. Die allgemeine Bildungsweise dieser Körper, besonders der aus Halogenchinonen, wurde bereits S. 49 besprochen. Im speziellen erhält man z. B. die Hydrochinonmonothiosulfosäuren durch Versetzen einer Lösung von 43,2 Teilen Chinon in 150 Teilen Eisessig bei maximal 10° mit einer Lösung von 150 (?) Teilen Thiosulfat (berechnet 99,2 Teile[5]) in 200 Teilen Wasser. Nach kurzem Stehen fällt man mit Kalium-

[1] D. R. P. 128 916.
[2] D. R. P. 130 440.
[3] *Friedländer:* Fortschr. d. Teerfarben-Fabrikation IX, 443.
[4] D. R. P. 175 070.
[5] Druckfehler in der Patentschrift.

chlorid das reine Kaliumsalz der Hydrochinonmonothiosulfosäure aus. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Säure erhält man aus ihr das Mercaptan I (Schmelzp. 120°), aus dessen Natriumsalz mit Jod das Disulfid II (Schmelzp. 183°), mit einem weiteren Molekül Chinon das Dihydrochinonmonosulfid III (Schmelzp. 228°), während durch Oxydation der Hydrochinonmonothiosulfosäure in saurer Lösung mit Bichromat die Chinonmonothiosulfosäure IV resultiert.



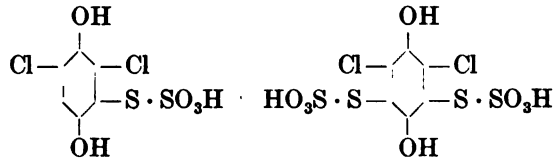
(I)



(II) (III) (IV)

Auf ähnlichem Wege wurden die Di- und Tetrathiosulfosäuren erhalten. Eine isomere Dithiosulfosäure kann dargestellt werden z. B. aus 12,9 Teilen Hydrochinonmonothiosulfosäure in essigsaurer Lösung mit 14 Teilen (= 10% Überschuß über die Theorie) Thiosulfat bei 10°.

Die 2 : 6-Dichlorhydrochinonmono- und Dithiosulfosäure:



werden analog erhalten, z. B. aus 180 Teilen 2 : 6-Dichlorchinon, in der achtfachen Menge Eisessig gelöst, mit 1 bzw. 2 Mol. Thiosulfat (und 15% Überschuß) bei 5 bis 10°. Ein Gemenge beider resultiert beim Eintropfen einer Lösung von 60 Teilen Thiosulfat in 70 Teilen Wasser innerhalb einiger Stunden bei 0 bis 5° in eine Lösung von 36 Teilen 2 : 6-Dichlorchinon in 160 Teilen Wasser, 320 Teilen Eis und 185 Teilen Salzsäure von 19° Bé. Beim Aussalzen mit Kaliumchlorid krystallisiert zuerst die Dithiosulfosäure, im Filtrat bleibt das Monoprodukt.

Andere Schwefelungsmittel geben andere Hydrochinonthioderivate; so erhält man z. B. das Benzylmercaptan aus Chinon und Thiobenzoesäure in ätherischer Lösung. Rhodansalze dürften wohl primär die Rhodanide geben, die sich jedoch sofort unter Wasseranlagerung in die Thiocarbaminate umlagern[1].

[1] *Hantzsch* und *J. Weber:* Ber. **20**, 3127; vgl. Annalen **249**, 7.

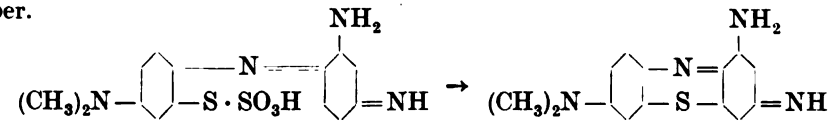
Diese Thiohydrochinone brauchen nicht abgeschieden zu werden; man vereinigt ihre Darstellung mit der Farbstoffbildung in folgender Weise: Die Lösungen von Chinon und Schwefelungsmittel werden zur Bildung des geschwefelten Chinons gemengt, dann fügt man die Lösung der monoalkylierten oder asymmetrisch dialkylierten Phenylendiaminthiosulfosäuren (oder, was gleichbedeutend ist, das berechnete Gemenge von alkyliertem Phenylendiamin und Thiosulfat) hinzu und vollendet die Farbstoffbildung durch Behandlung des primär gebildeten Indokörpers mit Alkalien oder Schwefelalkalien. Z. B.: 60 Teile Chloranil und 240 Teile Schwefelnatrium (als Schwefelungsmittel) werden bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. Aus der entstandenen gelbbraunen Lösung fällt auf Eiszusatz mit 25 Teilen Salzsäure von 20° Bé das geschwefelte Chinon als hellgelber Niederschlag aus. Man löst diesen amorphen Körper noch feucht in 45,5 Teilen Natronlauge von 40° Bé und 500 Teilen Wasser, fügt eine Lösung von 60 Teilen Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure in 45,5 Teilen Lauge und 500 Teilen Wasser hinzu, und erhält so den Farbstoff als blaues Pulver. Die Abscheidung des geschwefelten Chinons ist, wie gesagt, nicht nötig; ferner kann die Farbstoffbildung auch in alkoholischer Lösung erfolgen. Nach demselben Schema entstehen die Farbstoffe aus den mit Thiosulfat, Schwefelwasserstoff[1] usw. geschwefelten Chinonen. Mit der Zahl der eingetretenen schwefelhaltigen Reste ändert sich, wie schon S. 51 erwähnt wurde, die Nuance[2] des Farbstoffes in dem Sinne, daß das Monothiochinon zu rotstichigen, Dithioderivate jedoch zu grünstichig blauen Farbstoffen führen.

Modifiziert man die Arbeitsweise in folgender Art: Vereinigung von 32 Teilen 2 : 6-Dichlorhydrochinon-mono-(bzw. di-)thiosulfosäurelösung mit einer Lösung von 25 Teilen Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure, Versetzen mit 500 Teilen Wasser und 40 Teilen festem Ätznatron in 200 T. Wasser bei 0 bis 5° unter Luftabschluß — so entsteht eine grünlichgelbe, allmählich violettblau werdende Lösung, aus der man nach 3 Stunden durch Fällen mit 185 Teilen 30proz. Essigsäure und Behandlung des grünlichblauen Niederschlages in sehr verdünnter (4000 Teile Wasser) heißer Lösung mit 11 Teilen Soda in geringer Menge einen Schwefelfarbstoff als Rückstand isolieren kann, während sich im Filtrat die Leukoverbindung eines Farbstoffes befindet, der noch einen Thiosulfosäurerest besitzt; dieser Farbstoff zieht in saurer Lösung auf Wolle, spaltet jedoch in schwefelalkalischer Flotte den Thiosulforest ab und zieht direkt reinblau auf Baumwolle.

Die Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäuren reagieren natürlich auch mit nicht geschwefelten Benzolderivaten unter Bildung von Indaminthiosulfosäuren, die als solche oder nach ihrer Umwandlung in Thiazine in der Polysulfidschmelze zu blauen Schwefelfarbstoffen führen[3]. Z. B.: Eine Lösung von 250 Teilen Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure in 10 000 Teilen Wasser und 40 Teilen Ätznatron wird mit einer Lösung von 108 Teilen m-Phenylen-

[1] D. R. P. 167 012, Beispiel 6.
[2] D. R. P. 178 940.
[3] D. R. P. 135 563.

diamin in 5000 Teilen Wasser und 265 Teilen Salzsäure von 19° Bé vermischt und mit 200 Teilen Bichromat, gelöst in 1000 Teilen Wasser, bei Gegenwart von 1000 Teilen 30 proz. Essigsäure zur Indaminthiosulfosäure oxydiert. Durch Kochen mit konzentrierter Schwefelnatriumlösung geht letztere in das Thiazin über.



(Siehe S. 50.)

Schließlich reagiert die Dialkyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure, da sie noch eine freie Aminogruppe besitzt, auch mit Chlordinitrobenzol in alkoholischer Lösung[1]. Reduziert man dieses Dinitrochlorbenzol-Kondensationsprodukt z. B. mit Zinkstaub und Salmiak und oxydiert nachträglich, so erhält man blaue basische Farbstoffe[2], die in der Polysulfidschmelze in Schwefelfarbstoffe übergehen.

Gruppe V: Azine.

Wie S. 99 dargelegt wurde, nimmt man an, daß der Azinkern in der Schmelze nicht zerstört wird, sodaß für die Darstellung von Schwefelfarbstoffen nur die Thiazine und Phenazine, nicht aber die Oxazine in Betracht kommen, da letztere schon von vornherein keine Verwandtschaft zur Baumwolle besitzen. (Vgl. S. 78.)

1. Thiazine.

Die eben beschriebenen Indamin- und Indophenolthiosulfosäuren bilden den Übergang zu den Thiazinen, in die sie leicht, vor allem aber in den ersten Stadien der Polysulfidschmelze, übergehen[3]. Die allgemeinen Bildungsweisen, zugleich Darstellungsmethoden, der Thiazine wurden Seite 41 beschrieben, ebenso jene der Leukothionole bzw. Thionoline[4], wie sie *Vidal*[5] z. B. durch Erhitzen von 11 Teilen p-Aminophenol und 11 Teilen Hydrochinon mit 3,2 Teilen Schwefel auf 200° erhielt, S. 63. Siehe auch das aus Diaminophenol und Schwefelnatrium erhältliche Leukothionol, S. 71.

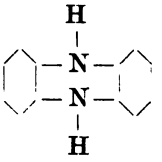
Methylenviolett[6] wird nach *Bernthsen*[7] aus dem Methylenblau erhalten durch Ersatz einer Dimethylamingruppe gegen Hydroxyl unter dem Einfluß von Alkalien, oder auf dem bekannten Wege über die Thiosulfosäuren oder Mercaptane durch Zusammenoxydieren mit Phenol. Es besitzt selbst keine Affinität zur ungebeizten Pflanzenfaser und wird erst durch weitere Schwefelung in direkte Baumwollfarbstoffe übergeführt[8].

---

[1] D. R. P. 110 987.
[2] Annalen **251**, 1.
[3] D. R. P. 135 563, 153 361; F. P. 308 557 und Zusatz.
[4] *Bernthsen:* Annalen **230**, 189.
[5] D. R. P. 103 301.
[6] D. R. P. 138 255ff.
[7] Annalen **230**, 171.
[8] D. R. P. 141 357.

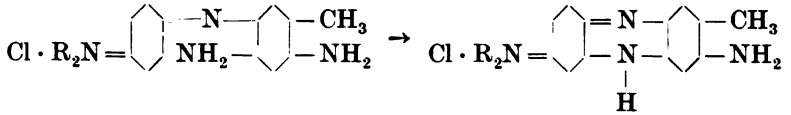
2. Phenazine.

Sie leiten sich vom *Claus*schen Azophenylen bzw. Phenazin ab



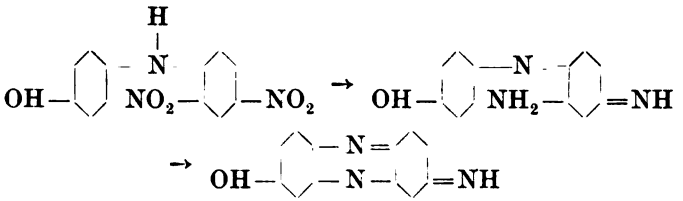
und entstehen:

1. Aus den zugehörigen Indokörpern[1] durch Weiteroxydation

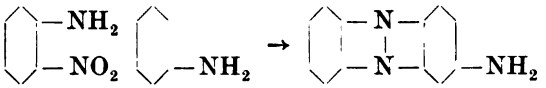


Toluylenblau Toluylenrot

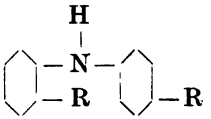
2. Aus den Kondensationsprodukten von Chlordinitrobenzol mit Aminophenolen durch Reduktion der Aminogruppen und Oxydation zum Azin mit Braunstein (technische Methode):



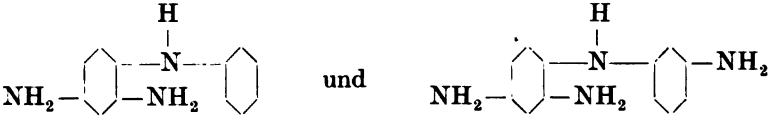
3. Eine neuere, jedoch nur bei den einfachsten Gliedern glatt verlaufende Methode ist die von *A. Wohl* und *M. Lange*[2], nach der z. B. aus o-Nitranilin mit Anilin unter dem Einfluß von Alkalien Aminophenazin entsteht:



Die Azinbildung ist nach *Nietzky* und seinen Mitarbeitern[3] von verschiedenen Gesetzmäßigkeiten in der Substitution der Komponenten bzw. der beiden Kerne abhängig. So muß z. B. je eine Ortho- und p-Stellung in beiden Kernen besetzt sein; der Diphenylaminkörper



gibt ein Azin ohne vorherige Indaminbildung. Ist aber ein Kern nicht oder nur in Metastellung besetzt, wie beim Diamino- bzw. Triaminodiphenylamin



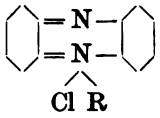
[1] Aus p-Aminophenolen oder Nitrosophenolen mit p-freien Aminen S. 158ff.

[2] Ber. **43**, 2186.

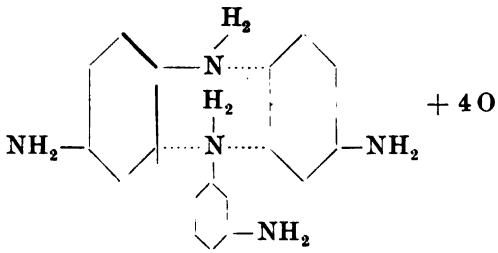
[3] Ber. **28**, 2980.

so erfolgt weder Indamin- noch Azinbildung[1]. Sind in beiden Kernen beide Orthostellungen zum Diphenylaminstickstoff besetzt, so wird ein Radikal eliminiert und es bildet sich unter Wasser- bzw. Ammoniakabspaltung das Azin.

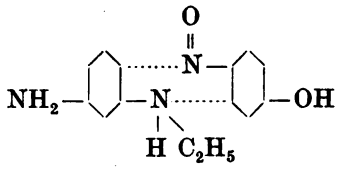
Die am Stickstoff alkylierten oder phenylierten Azine leiten sich nach *Nietzky* und *Kehrmann* vom Alkyl- bzw. Phenyl-phenazoniumchlorid ab:



Ihre wichtigsten Vertreter, die Safranine (am Stickstoff **phenylierte** Azine[2]) entstehen durch Oxydation von 1 Mol. p-Diamin mit einer freien Aminogruppe (p-Phenylendiamin) und 1 Mol. parafreiem Monamin (Anilin) zum Indamin; als Schlußmolekül gelangt 1 Mol. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Chlor-m-phenylendiamin, auch Nitrosophenol usw. zur Verwendung:



Die am Stickstoff **alkylierten** Phenazine können aus Nitrosoderivaten primärer, sekundärer oder tertiärer Amine durch Kondensation mit alkyliertem m-Diamin erhalten werden:



Die Azine sind in ihren einfachsten Repräsentanten meist gelblich gefärbte Körper, in Natronlauge orange, in überschüssiger Essigsäure oder in Salzsäure rot, in konz. Schwefelsäure meist trübviolett, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Durch Reduktion liefern sie Leukoverbindungen. Ihr basischer Charakter steigt mit der Zahl der Aminogruppen; die Echtheit der aus ihnen entstehenden Schwefelfarbstoffe ist um so besser, je weniger Oxygruppen im Molekül vorhanden sind; in demselben Maße sinkt aber auch ihre Löslichkeit.

---

[1] *Nietzky* und *Ernst:* Ber. **23**, 1825.

[2] Z. B. Safranin T = Tolusafranin des Handels, Ber. **28**, 272.

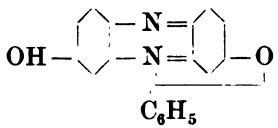
Spezieller Teil.

Aminooxyphenazin, das Ausgangsmaterial für einen bordeauxroten Schwefelfarbstoff, wird technisch nach Methode 2 erhalten durch Kondensation von molekularen Mengen p-Aminophenol und Chlordinitrobenzol zum Oxydinitrodiphenylamin, Reduktion mit Eisen und Essigsäure zum Diaminooxydiphenylamin und Oxydation dieser Leukobase (über das Indophenol) in kochender, sodaalkalischer Lösung mit Braunstein zum Azin.

Nach derselben Methode erhielt *Nietzky*[1] z. B. die 3-Oxy-6-amino-2-phenazinsulfosäure. (Ähnlich wird auch die Carbonsäure aus p-Aminosalicylsäure und Chlordinitrobenzol dargestellt.)

Das Toluylenrot (Neutralrot des Handels) erhält man durch Oxydation seines Indamins, des Toluylenblau (S. 169), oder durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin mit m-Toluylendiamin in der Siedehitze. Die methylfreie Base, das Neutralviolett, wird nach den genannten Methoden dargestellt[2], ebenso wie das in der Aminogruppe nicht dialkylierte 1 : 6-Diamino-2-methylphenazin[3]. Das Toluylenrot ist als solches für die Schwefelschmelze seiner Unlöslichkeit wegen nicht verwendbar. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck wird die unsubstituierte[4] Aminogruppe gegen Hydroxyl ersetzt; das so entstandene Oxyazin löst sich in Alkali leicht mit gelber Farbe. Die Sulfosäure des Toluylenrots dient ebenfalls als Ausgangsmaterial für Schwefelfarbstoffe[5]; sie wird durch Eintragen von Toluylenrot in die 4 bis 5fache Menge rauchender Schwefelsäure von 23% Anhydridgehalt dargestellt. Man läßt bei 50 bis 60° stehen, bis eine Probe in Natronlauge löslich ist, und fällt dann die Sulfosäure mit Eis.

Die einfachen, am Stickstoff phenylierten Azinabkömmlinge wurden von *Jaubert*[6] genau beschrieben. Man erhält z. B. das Safranol



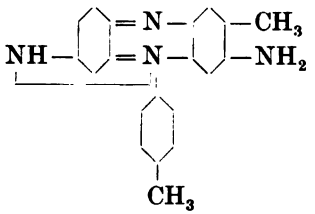
C_6H_5

aus Nitrosophenol durch Kondensation mit m-Oxydiphenylamin[7], oder durch gemeinsame Oxydation des letzteren mit p-Aminophenol, oder nach *Fischer* und *Hepp*[8] aus Phenosafranin oder Phenosafraninon durch Erhitzen mit Alkalien. Safranol, wie auch das entsprechende, am Stickstoff äthylierte Produkt[9], geben wegen ihrer großen Unechtheit nicht verwendbare Schwefelfarbstoffe; wird jedoch eine Hydroxyl- gegen eine Aminogruppe ersetzt, so zeigen die Farbstoffe normale Echtheit (siehe oben).

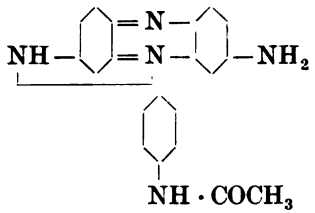
[1] Ber. **28**, 2973.
[2] D. R. P. 15 272, *O. N. Witt*, übertragen auf *Cassella & Co.*
[3] *Bernthsen* und *Schweitzer:* Annalen **236**, 343; D. R. P. 208 109.
[4] Chem. Centralbl. **1901**, II, 1108.
[5] D. R. P. 147 990.
[6] Ber. **28**, 273.
[7] Dargestellt nach D. R. P. 46 869.
[8] Ber. **30**, 399 und **21**, 1593.
[9] Ber. **31**, 1183; daselbst auch seine Sulfo- und Carbonsäure.

Die Safraninone werden in ganz analoger Reaktion wie die Safranole erhalten[1] (man kann das Phenosafraninon auch darstellen durch Erhitzen von Phenosafranin mit Acetat und Wasser auf 150°[2]). Ebenso erhält man ein in den Kernen dimethyliertes Phenosafranin (I)[3] und ein Aminoacetylphenosafranin (II); letzteres z. B. aus p-Phenylendiamin und Anilin, mit Acet-p-phenylendiamin als Schlußmolekül[4]:

(I)



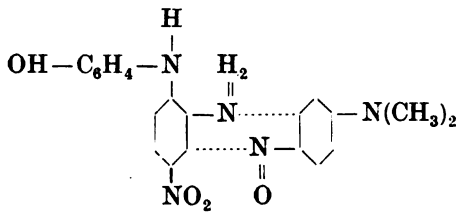
(II)



Die im Kern halogenisierten Azine resultieren bei Verwendung halogenisierter Komponenten, z. B. durch gemeinsame Oxydation von mono- oder dihalogenisiertem p-Aminophenol mit m-Diaminen, oder seltener durch Halogenisieren der fertigen Azine: z. B. erhält man ein Bromderivat des Phenosafraninons, wenn man 57,4 Teile des letzteren mit 500 Teilen konzentrierter Salzsäure verrührt und mit 72 Teilen Brom zur Trockene dampft; der Rückstand wird mit alkalischem Wasser versetzt, filtriert, und direkt als Paste zur Schmelze verwendet[5]. Eigenschaften der Halogenazine[6].

Die halogenhaltigen Azine tauschen, wie im Kapitel Konstitution (S. 92 und S. 101) dargelegt wurde, ihr Halogen leicht gegen die Sulfhydrylgruppe aus. So entsteht z. B. durch mehrstündiges Erhitzen von 10 Teilen salzsauren Dichloroxyaminotolylazins mit 40 Teilen Schwefelnatrium auf 110 bis 140° das Dimercaptan als braunrotes, in Schwefelsäure bräunlich violett, in Schwefelnatrium gelbbraun, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien kaum lösliches Pulver.

Ein auf etwas andere Weise gewonnenes Azinderivat stellte *Kalle*[7] aus dem partiell reduzierten Dinitrooxydiphenylamin und salzsaurem Nitrosodimethylanilin



[1] Ber. **28**, 274; vgl. D. R. P. 189 078.
[2] Ber. **30**, 399.
[3] Ber. **28**, 272 und 508; siehe auch D. R. P. 84 504.
[4] D. R. P. 222 418.
[5] D. R. P. 174 331, Beispiel 4.
[6] Tabelle in D. R. P. 187 868.
[7] D. R. P. 144 157.

durch mehrstündiges Kochen in alkoholischer Lösung unterm Rückflußkühler dar; man filtriert kalt und wäscht mit verdünnter warmer Salzsäure; dies Azin ist ein violettschwarzes, in Alkohol wenig, in Schwefelsäure blau, in Salzsäure rotviolett lösliches Pulver.

Die wenigen

Naphthazine,

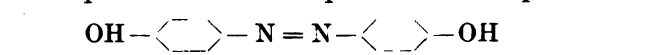
die zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen dienen, gehören den Rosindulinen an[1]. Man erhält das Trioxyphenylrosindulin aus salzsaurem Benzolazo-α-naphthylamin durch Verschmelzen mit p-Aminophenol. Da jedoch ersteres hierbei in 1:4-Naphthylendiamin übergeht, ist dieses ebenso, wie auch α-Naphthylamin selbst, zu dieser Schmelze verwendbar. Als Oxydationsmittel kam ursprünglich Nitrophenol zur Verwendung; es stellte sich jedoch heraus, daß die Trioxyphenylrosindulinschmelze ebenso glatt verläuft, wenn man von α-Nitronaphthalin und p-Aminophenol ausgeht; der Sauerstoff der Nitrogruppe, die in die Aminogruppe übergeht, wirkt dabei als Oxydationsmittel. Weiteres siehe Literatur[2].

Gruppe VI und VII: Gemenge und andere Ausgangsmaterialien.

Die Ausgangsmaterialien dieser Gruppen für Schwefelfarbstoffe sind zum Teil Gemenge schon beschriebener Körper, zum Teil sind es Umwandlungsprodukte und Substanzen unbekannter Konstitution. Im folgenden sollen diese Ausgangsmaterialien, soweit sie nicht schon erwähnt wurden, kurz beschrieben werden.

In der Polysulfidschmelze[3] werden, wie man mit Sicherheit annehmen kann (siehe Substitutionsregelmäßigkeiten) aus mehreren Körpern neue Kondensationsprodukte geschaffen, über deren Natur nichts Näheres bekannt ist; jedenfalls sind die aus Simultanschmelzen hervorgehenden Farbstoffe andere als jene, die man durch Verschmelzen der einzelnen Komponenten und nachträgliches Mischen der entstandenen Farbstoffe erhält[4].

Zu den Kondensationsprodukten unbekannter Konstitution, die vor dem Verschmelzen gebildet werden, gehört z. B. das Ausgangsmaterial für Pyrolschwarz[5] (S. 157), ebenso die aus Aminophenol und Oxyazokörpern erhaltenen farblosen Verbindungen (siehe S. 76 und[6]), ferner eine Substanz, die *Weselsky* und *Benedikt*[7] erhielten, als sie versuchten, durch Kondensation von p-Aminophenol und Nitrosophenol zum Azophenol



[1] D. R. P. 158 077.

[2] D. R. P. 158 100, 158 101, 160 789, 160 815, 163 239.

[3] Siehe Vorwort über die kondensierende Wirkung des Schwefels allein und bei Gegenwart von Alkalien.

[4] Vgl. z. B. D. R. P. 163 001.

[5] D. R. P. 117 348.

[6] D. R. P. 122 850.

[7] Annalen **196**, 339.

zu gelangen. Aus 55 Teilen p-Aminophenol, gelöst in 1000 Teilen kochenden Wassers, und vereinigt mit einer siedenden Lösung von 62 Teilen Nitrosophenol in 1000 Teilen Wasser, erhielten sie einen feinen Niederschlag, der in getrocknetem Zustande ein violettschwarzes, in Soda blau, in Natronlauge rot, in Alkohol braun, in konzentrierter Salzsäure violett, in Schwefelsäure blau, in verdünnter Schwefelsäure rot lösliches, metallisch glänzendes Pulver darstellte. Aus denselben Komponenten wurde durch bloßes Erhitzen ohne Lösungsmittel eine bei 100° unter heftiger Reaktion entstehende Substanz erhalten, die völlig verschieden ist von dem soeben geschilderten Kondensationsprodukt, und in der Polysulfidschmelze auch keinen schwarzen, sondern einen graugrünen Schwefelfarbstoff gibt[1].

Andere Kondensationsprodukte entstehen z. B. durch Erhitzen von p-Nitrotoluol, für sich, oder mit aromatischen Aminoverbindungen in alkalischer Lösung[2]. Oder z. B., nach *Vidal*[3] durch Verschmelzen gleicher Moleküle von p-Aminophenol und Sulfanilsäure[4]: Die Masse schmilzt bei 175 bis 180° zusammen, es entweicht Wasserdampf, Ammoniak und Schwefeldioxyd und nach 2 bis 3stündigem Erhitzen auf schließlich 220° läßt sich die Schmelze pulvern. Das durch kochendes Wasser von der unangegriffenen Sulfanilsäure befreite Produkt ist in Alkalien blau löslich, ebenso in konzentrierter Schwefelsäure und in Alkohol. Der Körper löst sich ferner in Schwefelnatrium grünlichblau und färbt aus dieser Lösung Baumwolle direkt blau. Bei höherer Temperatur (250°) geht dieser blaue in einen schwarzen Baumwollfarbstoff über, der andere Löslichkeitseigenschaften zeigt als der erstere[5].

Vielleicht stehen mit diesen Körpern die eigenartigen Produkte in Zusammenhang, die man erhält, wenn man Körper vom Typ des p-Aminophenols mit Bisulfitlauge unter Druck erhitzt[6]. Bei 180° gibt p-Aminophenol ein blauschwarzes Produkt, das sich in Alkalien mit indigoblauer Farbe löst, mit Schwefelnatrium küpt und Baumwolle kräftig blau färbt. Vielleicht tritt Schwefelung ein, da Bisulfit bei höherer Temperatur in Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure zerfällt; doch ist hierüber nichts Näheres bekannt.

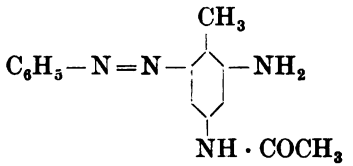
1. Azofarbstoffe.

Obwohl viele der hier aufgenommenen Ausgangsmaterialien offenbar zu anderen Gruppen gehören, wurden die Azofarbstoffe doch aus Zweckmäßigkeitsgründen alle in einer Abteilung vereinigt.

Azofarbstoffe werden dann zu Schwefelfarbstoffen verarbeitet, wenn dieser Weg der einfachste ist, um ein sonst nur schwierig zu erhaltendes Ausgangsmaterial dennoch anwenden zu können; es handelt sich demnach in den

[1] E. P. 17 740/98.
[2] D. R. P. 120 175.
[3] D. R. P. 104 105 = F. P. 264 867. — Vgl. *F. Garros:* Chem. Centralbl. **1904**, II, 1485.
[4] Das Produkt ist in Alkohol blau löslich.
[5] D. R. P. 109 736 (in Alkohol rotvioiett löslich).
[6] D. R. P. 125 668.

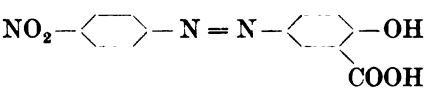
meisten Fällen um Einführung einer Aminogruppe[1]. Z. B.: Reines Triaminotoluol ist nicht einfach oder — vielleicht besser gesagt — billig genug darstellbar, um als Ausgangsmaterial für Schwefelfarbstoffe dienen zu können. Man geht daher von dem leicht zugänglichen Azofarbstoff aus Acetyltoluylendiamin[2] mit einer flüchtigen Komponente, z. B. Anilin, aus:



Dieser Azofarbstoff wird in der Polysulfidschmelze schon bei 120° beginnend reduktiv[3] gespalten; Anilin destilliert ab und Acetyltriaminotoluol wird verschmolzen[4]. In der Schmelze mit Schwefel allein tritt die Reduktion bei wesentlich höherer Temperatur ein und verläuft dann äußerst heftig, so daß dieses Verfahren technisch nicht anwendbar ist[5].

Bemerkenswert ist das Verfahren des E. P. 6078/03, demzufolge Azofarbstoffe bei einer so niedrigen Temperatur mit Polysulfiden verschmolzen werden, daß eine Spaltung überhaupt nicht stattfinden und der Schwefelfarbstoff demnach noch die Azogruppe enthalten soll. Jedenfalls verhalten sich solche Farbstoffe (z. B. der aus β-Naphtholazophenylen-azo-β-naphthol oder -phenol hergestellte) anders als echte Schwefelfarbstoffe; u. a. ziehen sie schon aus Soda- oder Laugelösung auf.

Die Methode, Azofarbstoffe zu verschmelzen, dient jedoch auch dazu, um auf einfache Weise ein molekulares Gemenge zweier Körper zur Schwefelung zu bringen, von denen der eine ohne Aminogruppe leichter zugänglich ist als mit Aminogruppe. In diesem Falle darf natürlich keiner der Bestandteile flüchtig sein. Der Azofarbstoff z. B. p-Nitranilin diazotiert, auf Salicylsäure[6]



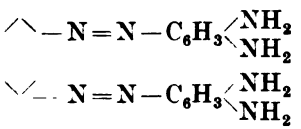
zerfällt in der Schmelze in p-Nitranilin (bzw. p-Phenylendiamin) und p-Aminosalicylsäure. Über die Kondensation derart gewonnener Gemenge mit Chlordinitrobenzol siehe S. 148.

Zuweilen kommen auch gewisse technische Vorteile in Betracht, die das Verschmelzen von Azofarbstoffen angebracht erscheinen lassen, z. B. Verkürzung der Schmelzdauer, und schließlich war ihre Verwendung früher ein beliebter Umgehungsversuch bestehender Patente. Oft scheint übrigens die Verwendung des Azofarbstoffes statt seiner fixen Komponente tatsächlich

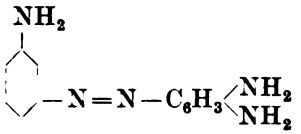
[1] Vgl. Ber. **39**, 2533; Anmeldung M. 28 239, Kl. 12q, 1905, zurückgezogen 1906.
[2] *Tiemann:* Ber. **3**, 217; Annalen **293**, 371; *Wallach:* Annalen **234**, 354.
[3] D. R. P. 186 860; über andere Spaltungen siehe D. R. P. 172 569.
[4] D. R. P. 157 540.
[5] D. R. P. 160 109.
[6] D. R. P. 141 970.

Vorteile für die Nuance des erhaltenen Schwefelfarbstoffes mit sich zu bringen, so daß man an eine Kondensation, vielleicht mit der zum Teil geschwefelten flüchtigen Base denken muß. So gibt z. B.[1] 1 : 2-Aminonaphthol ein weniger farbkräftiges Produkt als Anilinazo-β-naphthol. Es ist deshalb auch vorteilhaft, die Schmelze dieser Azofarbstoffe so zu leiten, daß das Wasser rasch verdampft oder sehr hochprozentiges Schwefelnatrium zu verwenden, um eine zu früh erfolgende Reduktion der Azofarbstoffe zu vermeiden. Über die Darstellung der Azofarbstoffe selbst siehe die einschlägige Literatur[2].

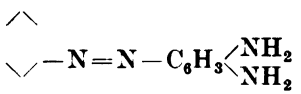
Handelsprodukte, wie z. B. Bismarckbraun, der Hauptmenge nach:



neben:



durch Diazotieren von m-Phenylendiamin erhalten[3], ferner Chrysoidin (Phenylazo-m-phenylendiamin



aus salzsaurem Diazobenzol und m-Phenylendiamin[4]) gelangten ebenfalls als Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe zur Verwendung.

Über die Sulfinazofarbstoffe[5] wurde Seite 88 ausführlich berichtet. Die Bildung der Farbstoffe vollzieht sich nach folgendem Beispiel: 17 Teile Diaminodinitrodiphenylsulfid (aus Chlordinitrobenzol und Rhodankalium mit folgender Reduktion) werden in 30 Teilen konzentrierter Salzsäure und der entsprechenden Wassermenge gelöst. Man diazotiert mit 7 Teilen Natriumnitrit und gießt die Tetrazolösung nach Verschwinden der salpetrigen Säure in eine abgekühlte Lösung von 14,5 Teilen β-Naphthylamin und 13 Teilen Salzsäure, und erwärmt unter Hinzufügen von Acetat. Der nach dem Trocknen dunkelrote Farbstoff löst sich in Schwefelnatriumlösung orangerot und färbt aus dieser Lösung ungebeizte Baumwolle. Das Patent gibt einige 30 möglicher Kombinationen an.

---

[1] D. R. P. 129 495.

[2] Über die Darstellung von Amino-Azoxy- und Oxyazobenzol: Beilstein IV. Ergänz.-Bd. S. 995 und 1033.

[3] *G. Schultz:* Tabellen 1902, Nr. 209; *Täuber:* Ber. **30**, 2111.

[4] *Witt:* Ber. **10**, 654.

[5] D. R. P. 161 462.

2. Andere Farbstoffe (Dehydrothiotoluidin usw.).

Eine Anzahl von Farbstoffen anderer Gruppen wurde mit mehr oder weniger Erfolg ebenfalls der Polysulfidschmelze unterworfen.

Dehydrothiotoluidin wird frei von Primulin und *Merz-Weith*scher Base erhalten, z. B. durch Erhitzen von 107 Teilen p-Toluidin mit 60 Teilen Schwefel in 180 Teilen Naphthalin als Verdünnungsmittel auf schließlich 210°. Die Schmelze wird mit 30 bis 40 proz. Schwefelsäure ausgekocht[1]. Siehe auch die methylfreie Base[2]. Nitrierte Derivate werden hergestellt[3] durch Nitrieren der zum Schutze der Aminogruppe mit Benzaldehyd in Benzylidendehydrothiotoluidin verwandelten Base in Monhydratlösung mit Ammoniumnitrat bei 60 bis 80°; man gießt auf Eis; entfernt aus der sauren Flüssigkeit mit Dampf den Benzaldehyd und filtriert. Die Nitrogruppe tritt in den methylhaltigen Benzolkern des Dehydrothiotoluidins, da nach Eliminierung seiner Aminogruppe durch Spaltung mit Ätzkali Benzoesäure erhalten wird und nicht Aminobenzoesäure.

Durch Verwendung von β-Thiophthalsäure (erhalten aus β-Sulfophthalsäure mit Phosphorchlorid über das Phthalsäuresulfochlorid durch Reduktion mit Zinkstaub) als Komponente bei der Chinophthalonkondensation[4] werden diese Farbstoffe der Chinolinreihe in direkte Baumwollfarbstoffe verwandelt. Es werden z. B. 20 Teile Thiophthalsäure und 20 Teile β-Naphthochinaldin bei 150° zusammengeschmolzen; die Schmelze wird nach mehrstündigem Schmelzen bei 200° gepulvert und direkt als Farbstoff verwendet.

Eosin[5], Dichlorfluorescein[6], Fluorescein selbst[7], wurden ebenfalls verschmolzen, doch scheint es nicht, als würden die so erhaltenen Schwefelfarbstoffe[8] großen Wert besitzen. Die Anilinschwarzfarbstoffe sollen nach mehreren Patenten von *Reisz*[9] und *Löster*[10] olive, braune bis schwarze Schwefelfarbstoffe geben. Die Ausgangsmaterialien erhält man durch Oxydation der Salze von Benzol- oder Naphthalinmonaminen für sich oder im Gemenge miteinander in saurer Lösung mit Braunstein (von *Lauth* schon 1864 als Oxydationsmittel zur Anilinschwarz-Darstellung verwendet) oder mit Chromsalzen, Eisensalzen usw.[11], besonders aber mit Chloraten bei Gegenwart äußerst geringer Mengen von Vanadium- und Cersalzen[12]. Diese Körper geben mit Schwefeldioxyd Emeraldine (Zwischenstufen zum Anilinschwarz,

[1] D. R. P. 53 938, ferner 104 230, 52 509.
[2] D. R. P. 75 674.
[3] D. R. P. 81 711.
[4] D. R. P. 189 943; siehe *A. Eibner* und *O. Lange:* Annalen **315**, 303.
[5] D. R. P. 108 838, elektrolytische Darstellung, Chem.-Ztg. **1898**, 297.
[6] D. R. P. 52 139.
[7] Ber. **32**, 1127; **33**, 2570 und 2581; **40**, 126; Chem. Ind. **1890**, 73.
[8] D. R. P. 114 268 und 220 628.
[9] D. R. P. 135 562.
[10] D. R. P. 143 761 und 146 915.
[11] Ber. **9**, 141; allgemeine Literaturangaben in Ber. **43**, 2976, 2987, 3400.
[12] *Nietzky:* Ber. **11**, 1094 und **17**, 223; *Caro:* Vortrag auf der Frankfurter Versamml. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1896; Jahresber. **1877**, 1239.

in das sie bei weiterer Oxydation übergehen); diese, sowie die ihnen verwandten Nigraniline, ferner Körper völlig unbekannter Konstitution, wie sie aus Di- und Polyaminen, Aminooxy- und Diaminooxyverbindungen des Benzols und Naphthalins durch Oxydation entstehen, wurden in großer Zahl dargestellt und verschmolzen. Den Nachteil der Unlöslichkeit dieser anilinschwarzähnlichen Körper in Alkalien behob *Löster* dadurch, daß er sie durch Nitrierung alkalilöslich machte[1] oder von vornherein Salze von Benzolnaphthalin- oder Diphenylaminderivaten mit p-Nitranilin zusammenoxydierte. Ein solches Ausgangsmaterial für braune Schwefelfarbstoffe wird z. B. erhalten durch Erwärmen von 6,96 Teilen p-Phenylendiamin, 6,0 Teilen p-Nitroanilin, 20,0 Teilen konzentrierter Salzsäure, 2,5 Teilen Chlorammonium, 8,0 Teilen Natriumchlorat und 2,0 Teilen Kupfernitrat; es ist ein alkalilösliches braunes Pulver. Ebenso unbekannt, was ihre Konstitution betrifft, sind Substanzen, die *Vidal*[2] darstellte, und zwar durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin, Phenol, Kresol usw., und Kondensation der so erhaltenen Körper mit aromatischen Polyamino- und Aminooxyverbindungen; diese Amino- und Aminooxyverbindungen können teilweise durch Nitrokörper (z. B. p-Nitranilin, Oxydinitrodiphenylamin) ersetzt sein. Ebenso werden aus den primären Produkten der Einwirkung von Chlorschwefel auf Phenol durch Kondensation mit Indophenolen (z. B. mit dem Indophenol aus p-Phenylendiamin und o-Kresol) bei 140 bis 150° Farbstoffe erhalten. Im übrigen sei auf die Patentschriften selbst verwiesen (S. 460).

3. Körper natürlichen Ursprungs.

Die Darstellung von Schwefelfarbstoffen aus solchen Substanzen erfolgt nach Art der Cachou-de-Laval-Herstellung, ausschließlich in der hocherhitzten Polysulfidschmelze. In neuerer Zeit verwendete Ausgangsmaterialien dieser Art erfahren jedoch ihrer Unlöslichkeit wegen zumeist eine vorbereitende Behandlung; so werden Kolophonium und andere Harze durch Nitrieren mit Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung in alkali- und ammoniaklösliche Produkte übergeführt; die Harze selbst werden nur durch einen großen Überschuß von Ammoniak und sehr langsam in gelbe Seifen verwandelt[3].

Ungesättigte Fettsäuren[4] (Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$, Leinölsäure $C_{18}H_{32}O_2$, Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, Elaidinsäure $C_{18}H_{34}O_2$), ebenso Fette und Öle, die, verseift, solche Fettsäuren geben, auch Türkischrotöl werden, wie sie sind, verschmolzen; die Verseifung der Fette kann auch während der Schmelze erfolgen, dadurch, daß man ein Gemenge von Fett, Verseifungslauge, Soda, Schwefel und Wasser als dicken Brei auf hohe Temperaturen erhitzt.

---

[1] D. R. P. 143 761.

[2] D. R. P. 113 893, 120 467, 131 567; siehe auch das Einwirkungsprod. von Chlorschwefel auf Methylenviolett, D. R. P. 141 358.

[3] D. R. P. 115 337.

[4] D. R. P. 118 701.

Einfluß der Konstitution des Ausgangsmaterials auf den Farbton des Schwefelfarbstoffes.

Allgemeines.

Das Material für dieses Kapitel ist gering und zudem zum Teil unzuverlässig; immerhin lassen sich gewisse Abhängigkeitsverhältnisse zwischen Stellung der Substituenten im Ausgangsmaterial und Farbton der resultierenden Schwefelfarbstoffe ableiten. Die in dieser Frage bestehende Unsicherheit erklärt sich durch die Unvollständigkeit der Patentangaben, und durch ihre Unzuverlässigkeit, im besonderen, was die Benennung der Nuancen der erhaltenen Farbstoffe betrifft, ferner aber auch durch den ungleichmäßigen Verlauf der Schwefelschmelze und der dadurch entstehenden zahlreichen Übergangsformen. Ein Vergleichen ist deshalb überhaupt nur möglich, wenn man 1. nur annähernd gleichartig verlaufende Schmelzen in Betracht zieht und 2. alle Farbstoffe ausschaltet, die auf nicht normale Weise entstanden sind, sei es, daß die Temperatur der Schmelze ein Mittel überschritten hat oder daß Ausgangsmaterialien verwendet wurden, die durch Umwandlung aus einheitlichen Körpern entstanden. Wenn z. B. ein bestimmtes Ausgangsmaterial einen schwarzen Schwefelfarbstoff gibt, ein Produkt unbekannter Konstitution jedoch, das aus demselben Ausgangsmaterial erst durch Kochen mit Lauge[1] oder Schwefelnatrium[2] entstanden ist, zu einem braunen Schwefelfarbstoff führt, so lassen sich aus dem Vergleich dieser beiden Farbstoffe gar keine Schlüsse ziehen. Man kann ebensowenig den bei 130° gebildeten Farbstoff aus o-p-Dinitrophenylaminoindazol[3] mit jenem vergleichen der aus Dehydrothiotoluidin bei 300° entsteht[4] nur deswegen, weil sie beide olive färben.

Es werden im folgenden nur zwei Farben und ihre Nuancen berücksichtigt werden: 1. Schwarz (grünlich-, bläulich- und violettschwarz); 2. Braun (gelb-, rot- und schwarzbraun). Für Olive existieren zu wenige Beispiele; oft handelt es sich auch nur um Zersetzungsfarbstoffe. Die roten Töne fallen aus, da sie sich nur von einer kleinen Gruppe von Azinfarbstoffen ableiten, und die blauen Farbstoffe sind im Sinne der *Vidal*schen Anschauungen Übergangsfarbstoffe. Da der Vidalprozeß (Dinitrophenol-, Diphenylamin- usw. Schwarz) kaum zu braunen[5], der Thiazolprozeß nie zu schwarzen Schwefel-

[1] D. R. P. 112 484, Oxydinitrodiphenylamin-Umwandlungsprodukt.
[2] D. R. P. 139 807, Dinitranilin-Umwandlungsprodukt.
[3] D. R. P. 118 079.
[4] D. R. P. 97 285.
[5] Siehe die Angabe in D. R. P. 116 339.

farbstoffen führt, wird man imstande sein, auf folgendem Wege zu Vergleichsdaten zu gelangen, wenn man nur die einfachen Derivate berücksichtigt[1]: Man vergleicht die Ausgangsmaterialien, die normalerweise schwarze Schwefelfarbstoffe geben sollen, und eliminiert alle jene, die braune Schwefelfarbstoffe geben. Die so erhaltenen beiden Reihen gestatten dann die Beantwortung der Frage, ob die Verschiedenheit der Färbungen vielleicht auf der verschiedenen Stellung der Substituenten beruht. In diesem Sinne kann man dann von gewissen Gesetzmäßigkeiten reden.

1. Benzolderivate, allein und in Gemengen.

Folgende Benzolderivate geben braune Schwefelfarbstoffe:

D. R. P. 107 236: m-Oxyaminoverbindungen, m-Aminophenole und -kresole.
D. R. P. 121 052: Acet-p-aminophenol.
D. R. P. 82 748: Acet-p-phenylendiamin.
D. R. P. 144 104: m-Toluylendiamin[2].
D. R. P. 102 897: Rohkresol.
D. R. P. 126 965: Dinitroacetanilid.
D. R. P. 146 916: Nitrodiacet-p-phenylendiamin.
D. R. P. 145 909: Resorcindiacetsäure.
D. R. P. 107 729: Resorcin.

Ferner: Sämtliche sich vom m-Toluylendiamin, Acettriaminobenzol und -toluol ableitenden Körper, also: Homologe, Nitrobenzyl-, Harnstoff-, Thioharnstoffderivate usw.

Alle anderen Körper, wie p-Nitroso- und p-Aminophenol, p-Dioxybenzole, p-Diamine, p-Chinonchlorimid usw., geben schwarze Schwefelfarbstoffe. Ferner sind folgende Spezialfälle zu berücksichtigen: Phenol gibt keinen Farbstoff[3], Kresol ein wertvolles Braun[4]; p-Phenylendiamin gibt einen grünschwarzen[5], m-Phenylendiamin einen braunen[6] Farbstoff; p-Aminophenol, p-Nitranilin und p-Phenylendiamin geben Vidalschwarz, ihre alkylierten Verbindungen gelbe bis braune Schwefelfarbstoffe[7], Dinitranilin[8] und Dinitrophenol[9] liefern Schwarz, 6-Methyldinitrophenol[10], ebenso Dinitracetanilid[11], Aminokresol[12] und Dinitroxylol[13] geben Braun.

---

[1] Ein Schwefelfarbstoff aus dem Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol mit Diphenylthioharnstoff ist in dieser Hinsicht nicht vergleichbar, noch dazu, wenn das Ausgangsmaterial vor dem Verschmelzen nitriert wurde (D. R. P. 111 789).

[2] Siehe besonders F. P. 326 113, die Übergänge von Oliv über Braun, Gelbbraun, Orange nach Gelb.

[3] D. R. P. 123 612.

[4] D. R. P. 102 897.

[5] D. R. P. 85 330.

[6] F. P. 239 714.

[7] Siehe auch D. R. P. 135 335, statt Acetyl: Methylen, Benzyliden, Benzyl usw.

[8] D. R. P. 102 530.

[9] Siehe Dinitrophenoltabelle, D. R. P. 127 835 usw.

[10] D. R. P. 129 564, färbt braunschwarz.

[11] D. R. P. 126 965.

[12] D. R. P. 110 881.

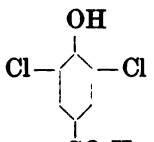
[13] D. R. P. 113 945.

Es ergibt sich demnach folgende Gesetzmäßigkeit:

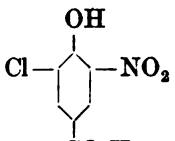
Metasubstitutionsprodukte des Benzols, die im Kern durch Methyl oder gar nicht weiter substituiert sind, ferner o-m- und p-kernsubstituierte Benzole, deren Substituenten Kohlenstoffgruppen, besonders Acetyl, enthalten, geben in der Schwefelschmelze vorwiegend gelbe und braune, keinesfalls aber schwarze (grün- oder blauschwarze) Schwefelfarbstoffe[1].

Zuweilen scheint es, als wären noch andere Regelmäßigkeiten vorhanden; doch sind die bezüglichen Beispiele zu wenig zahlreich, um allgemeine Schlüsse zu gestatten. So bewirkt z. B. der Eintritt einer Nitrogruppe neben Halogen oder als Ersatz der Sulfogruppe die Bildung eines reinschwarzen Farbstoffes[2].

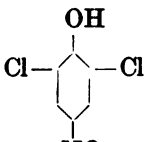
Es färben die Schwefelfarbstoffe aus den Benzolderivaten:



schwarzbraun



schwarz



tiefschwarz

m-Phenylendiamin scheint ferner nach Olive zu ziehen, m-Toluylendiamin nach Gelb oder Braun, ebenso die zugehörigen Formylderivate[3].

Gemenge geben oft völlig regelwidrige Nuancen; z. B. erhält man aus der Simultanschmelze von Oxydinitrodiphenylamin und m-Toluylendiamin einen rein schwarzen Schwefelfarbstoff[4], was bei der Neigung des m-Toluylendiamins, braune Schwefelfarbstoffe zu liefern, sehr eigentümlich ist, besonders da der erhaltene Farbstoff nicht im entferntesten die Beimengung des m-Toluylendiamins zur Schmelze vermuten läßt; er unterscheidet sich vom Immedialschwarz nur durch seine geringere Empfindlichkeit gegen Wasserstoffsuperoxyd. Ähnlich verhält sich übrigens auch m-Phenylendiamin. Meta- und parasubstituierte Benzole geben überhaupt, gemeinsam verschmolzen, schwarze Farbstoffe; aber auch Acetyl-p-aminophenol, das, für sich verschmolzen, Braun[5] gibt, liefert, im Gemenge mit p-Aminophenol verschmolzen, Schwarz[6], ebenso m-Phenylendiamin allein Braun, mit p-Aminophenol Schwarz[7]. o-Phenylendiamin und 1 : 2 : 4-Triaminobenzol geben einzeln Braun, gemeinsam Schwarz[8]. Diformyl-p-phenylendiamin gibt weder mit Polysulfid[9] noch mit Schwefel[10] verwendbare Farbstoffe, wohl aber, ge-

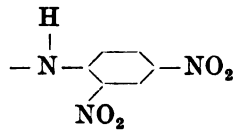
[1] Siehe *Friedländer:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1906**, 616.
[2] D. R. P. 123 694.
[3] D. R. P. 146 064 und 138 839.
[4] D. R. P. 135 738.
[5] D. R. P. 121 052.
[6] D. R. P. 128 361.
[7] D. R. P. 114 802.
[8] D. R. P. 125 135.
[9] D. R. P. 145 762.
[10] D. R. P. 138 839.

mischt mit m-Toluylendiamin[1]. Resorcin gibt, allein mit Schwefel und Ammoniak[2] erhitzt, einen braunen, bei Gegenwart von Dimethylamin[3] aber, ebenso wie bei Gegenwart von Formylverbindungen[4], rötliche Schwefelfarbstoffe.

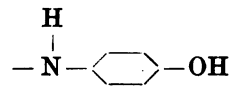
Es ergibt sich demnach die weitere Folgerung, daß sich aus den Nuancen der Schwefelfarbstoffe aus einheitlichen Körpern kein Schluß auf die Nuancen solcher aus Gemischen dieser Körper ziehen läßt. Die für gewisse Einzelderivate geltende Regel *Barillets*[5] von der den Farbton aufhellenden Wirkung der acetylierten Aminogruppen versagt beim Versuche, sie auf Gemenge anzuwenden, vollständig.

2. Diphenylaminderivate (Oxydinitrodiphenylamin).

In folgender Tabelle[6] (S. 184 u. 185) sind die stets wiederkehrenden Reste:



mit „Din" und



mit „Hydr" bezeichnet.

Aus der Tabelle, die sämtliche für die Frage in Betracht kommenden Fälle enthält, ergibt sich folgendes:

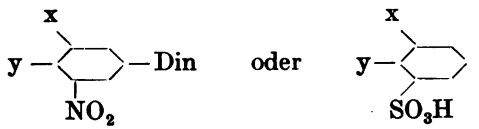
Die große Neigung des m-Toluylendiamins, gelbe und braune Schwefelfarbstoffe zu geben, scheint sich auch auf seine Sulfonitrophenylabkömmlinge zu übertragen (40 und 41); auch sein Nitroderivat gibt, wie wir Seite 180 gesehen haben, einen braunen Farbstoff. (Siehe auch 22; in diesem Falle ist die Alkylaminogruppe nach den in der Benzolreihe aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten die Ursache der Olivefärbung.) Daß tatsächlich nur der Toluylendiaminrest die Ursache der Braunfärbung ist, und nicht der Rest der Chlornitrobenzolsulfosäuren, geht daraus hervor, daß diese letzteren in Kondensation mit p-Aminophenol (31 und 32) zu schwarzen Schwefelfarbstoffen führen. Diese Fälle lassen sich jedoch nicht verallgemeinern; dies geht daraus hervor, daß m-Toluylendiamin im Gemenge mit Oxydinitrodiphenylamin oder kondensiert mit Chlordinitrobenzol zu schwarzen Schwefelfarbstoffen führt, da offenbar der Einfluß des Chlordinitrobenzolrestes überwiegt. Ebenso geben

---

[1] D. R. P. 159 097.
[2] D. R. P. 107 729.
[3] D. R. P. 161 516.
[4] D. R. P. 160 395; siehe auch Anmeldung T. 10 747, 10 788 und 10 789.
[5] Rev. mat. col. **1903**, 6 bis 9.
[6] Nicht aufgenommen wurden die Schwefelfarbstoffe aus Hexanitrodiphenylamin, Schmelzen mit Zusätzen (D. R. P. 194 199), nachträglich nitrierte Produkte, Chlordinitrobenzol-Kondensationsprodukte mit Aminoindazol (D. R. P. 117 820) und Aziminobenzol (D. R. P. 121 156) usw.; letztere haben ihre braune Nuance dem anhydrifizierten Reste zu verdanken: Amino-α-methylbenzimidazol (D. R. P. 142 155) und Azimidonitrobenzol (D. R. P. 121 463) geben auch allein Gelb bzw. Olive.

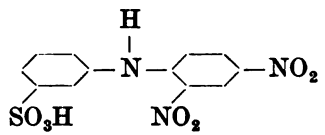
die Kresole, für sich verschmolzen, braune[1], als Kondensationsprodukte mit Chlordinitrobenzol (15) oder Chlornitrobenzolsulfosäure (36) jedoch schwarze Farbstoffe (siehe auch 16 und 17). Die Angabe des Patentes lautet allerdings: „. . . . Die Farbe der frisch bereiteten Farbstofflösung ist braun; auch nicht genügend weit vorgeschrittene Schmelzen lösen sich mit grünbrauner Farbe"; wie die Baumwolle aus diesen Lösungen angefärbt wird, ist aber nicht gesagt.

Wir sehen aber weiterhin: Wenn in dem nicht dinitrierten Kern eines Dinitrodiphenylaminderivates auch nur eine Metastellung zum Imid durch NO_2 oder SO_3H besetzt ist, so entsteht kein schwarzer Schwefelfarbstoff:



(x = kein Substituent oder NO_2 oder COOH; y = NH_2 oder OH.)

Auf den ersten Blick scheint (4) eine Ausnahme zu bilden:



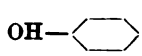
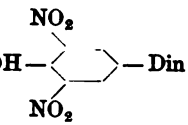
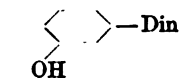
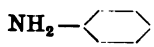
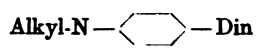
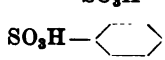
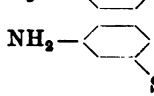
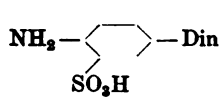
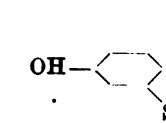
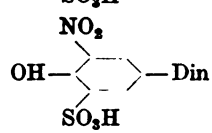
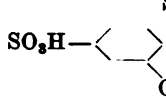
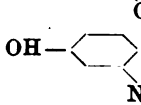
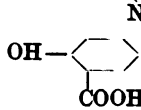
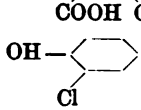
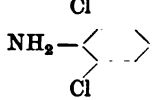
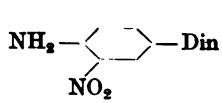
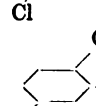
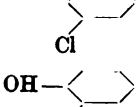
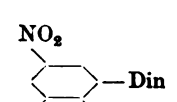
Diese Sulfosäure führt zu einem hervorragenden schwarzen Schwefelfarbstoff (Baumwollschwarz von *Dahl*); auch die p-Sulfosäure gibt einen schwarzen Farbstoff[2]. Eine Unsicherheit bezüglich der Konstitution kann hier nicht vorliegen, da die Kondensation von der m- bzw. p-Sulfosäure des Anilins ausgeht, wohl aber ist die Bildung der Farbstoffe geeignet, Zweifel aufkommen zu lassen, ob hier normale Schwefelungsprodukte vorliegen: Die Schmelzen werden nämlich mit so wenig Schwefel ausgeführt, daß sich eben noch Na_2S_2 mit geringem Schwefelüberschuß zu bilden vermag. Bei 160° ist der Farbstoff trocken (im D. R. P. 105 058 sind genauere Angaben gemacht, die sich vermutlich auch auf 101 862 beziehen), verflüssigt sich jedoch bei 220 bis 240° wieder, es tritt Reaktion ein, und die Schmelze wird nunmehr erst endgültig eingetrocknet. Es scheint sich hier demnach eher um Reduktionsvorgänge bei hoher Temperatur zu handeln (siehe Kapitel Schmelze: Schwefelnatrium allein), als um einen normalen Schwefelungsprozeß. Vermutlich färbt der bei 160° gebildete Farbstoff braun und wird erst durch Reduktion mit Schwefelnatrium allein (da die geringe Schwefelmenge doch sicher verbraucht ist) in einen schwarzen Farbstoff verwandelt.

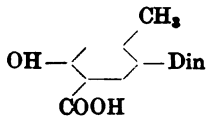
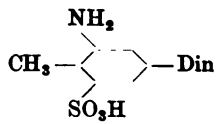
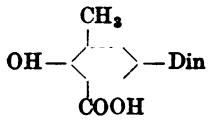
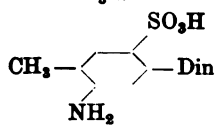
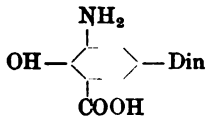
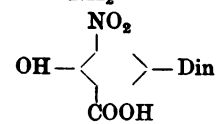
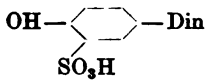
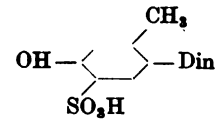
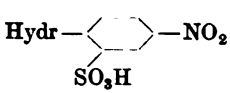
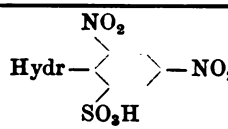
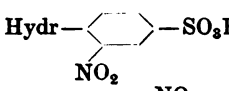
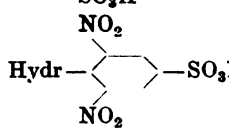
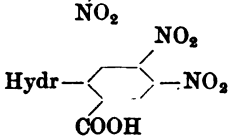
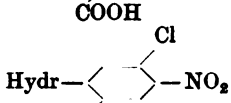
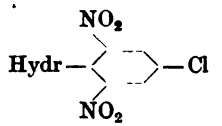
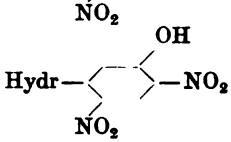
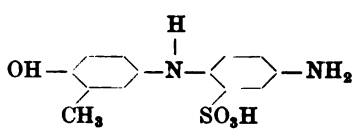
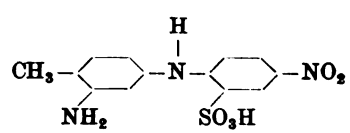
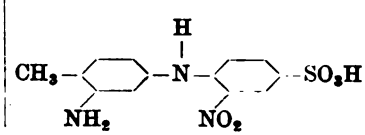
Man sieht ferner aus der Tabelle, daß auch dann keine schwarzen Schwefelfarbstoffe entstehen, wenn in Dinitroresten auch die andere Orthostellung zum Imid durch NO_2 oder SO_3H besetzt ist (z. B. 37, 38, 39), so daß man zusammenfassend sagen kann:

---

[1] D. R. P. 102 897.

[2] D. R. P. 101 862 und 105 058.

Nummer	Schwarz	Nummer des Patentes	Nummer	Braun	Nummer des Patentes
1		103861	20		117789
2		113418	21		Angabe in: 113418
3		105632	22		117066 (olive)
4		101862			
5		105058			
6		109353	23		125584
7		143494	24		113337
8		113795			
9		107971			
10		129885			
11		112182			
12		128725			
13		F. 343282	25		110360
14		113515			
15		104283	26		129684

Nummer	Schwarz	Nummer des Patentes	Nummer	Braun	Nummer des Patentes
16		133940	27		E.19341/02
17		133940	28		E.19341/02
18		129684	29		129684
19		E. 7022/99	30		E. 7022/99
31		114265	37		116339
32		107996	38		116339
33		108872			
34		116172	39		116677
35		135635			
36		113516	40		107061
			41		107521

1. Wird im Dinitrodiphenylaminkörper die noch verfügbare Orthostellung im Dinitrorest besetzt, so entsteht kein schwarzer Schwefelfarbstoff.

2. Wird im Dinitrorest eine NO_2-Gruppe gegen SO_3H vertauscht, so bleibt die Fähigkeit zur Schwarzbildung erhalten (31 und 32).

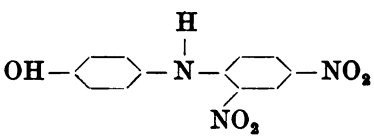
3. Der nicht nitrierte Kern muß mindestens monosubstituiert sein, da o-p-Dinitrodiphenylamin keinen Schwefelfarbstoff gibt.

4. Enthält der nicht nitrierte Kern eine Alkylaminogruppe, so wird die Schwarzbildung aufgehoben.

5. (Giltig mit Ausnahme des *Dahl*schen Baumwollschwarz.) Ist im nicht nitrierten Kern die Metastellung zum Imid durch $NO_2(NH_2)$ oder SO_3H besetzt (20, 21, 23, 24, 25, 28 usw.), so entsteht kein schwarzer Schwefelfarbstoff.

Der Ersatz des Hydroxylwasserstoffatomes im Dinitrooxydiphenylamin oder seinen Derivaten durch Phenylreste verschiedener Art stört die Schwarzbildung gar nicht (im Gegensatz zu verschiedenen Angaben[1]), da diese Verbindungen (Phenoläther) unter dem Einfluß der gelindesten Reduktionswirkung gespalten werden[2].

Das Ausgangsmaterial für Immedialschwarz[3]



enthält demnach in konzentrierter Form alle günstigen Bedingungen zur Schwarzbildung: 1. Der Hydroxylkern ist nicht weiter besetzt, wodurch eventuelle Braunbildung vermieden wird (20, 23, 25 usw.); 2. Die Hydroxylgruppe ist in Parastellung zum Imid am günstigsten gelagert und jedem anderen Substituenten vorzuziehen (NH_2 statt OH gibt ein schwer lösliches Diphenylaminderivat, das unter Laugen-[4] oder Glycerinzusatz[5] verschmolzen werden muß). Fast alle später dargestellten Diphenylamine aus Kresolen, Aminophenolen, Aminosalicylsäure[6] zeigen, daß man den Wert der Hydroxylgruppe in dieser Stellung bald erkannte. Befindet sich Hydroxyl in Metastellung zum Imid, so entsteht ein brauner Farbstoff; in Orthostellung bildet sich zwar ein schwarzer Farbstoff, doch spricht es nicht sehr für die Güte des erhaltenen Produktes, daß sein von 1899 datiertes Patent schon 1901 erlosch[7]. 3. Der Dinitrorest ist nicht weiter besetzt, wodurch ebenfalls eventuelle Braun-

---

[1] D. R. P. 111 892.

[2] D. R. P. 144 765.

[3] A. P. 610 541, *Kalischer*, übertragen auf *L. Cassella & Co.*

[4] D. R. P. 134 704.

[5] D. R. P. 144 119.

[6] Nur die Ausgangsmaterialien der Farbstoffe: D. R. P. 105 058 und 113 795, F. P. 343 282 sind in Parastellung zum Imid nicht durch OH besetzt, oder es fehlt jeder Substituent.

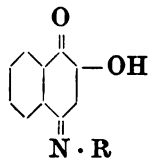
[7] D. R. P. 113 418.

bildung vermieden wird. Es zeigt sich nicht nur im vorliegenden Fall, sondern auch in allen anderen Gruppen: daß das einfachste, demnach auch billigste Ausgangsmaterial für die Schwefelfarbstoffabrikation das geeignetste ist: p-Aminophenol, m-Toluylendiamin, Dinitrophenol, Oxydinitrodiphenylamin bzw. Amino- und Dialkylaminodiphenylamin, Aminooxyphenazin[1] sind die einfachsten und zugleich verwendbarsten Repräsentanten an Ausgangsmaterialien für die einzelnen Schwefelfarbstoffgruppen.

3. Die anderen Gruppen.

Über den Einfluß der Substitution auf den Farbton läßt sich hinsichtlich der anderen Gruppen mangels einer größeren Reihe von Beispielen noch weniger sagen:

In Gruppe IV scheint Methyl im Aminokern des Indophenoles nach Rot zu ziehen. Das Indophenol aus p-Aminophenol und p-Xylenol führt zu einem violetten[2], Phenylaminophenyl-p-oxytolylamin zu einem röteren Schwefelfarbstoff als das Diphenylaminderivat[3]; Halogenindophenole geben dagegen grünere Nuancen als nicht halogenisierte[4]; so führen die im Aminkern chlorierten Indophenole zu grünblauen, die nicht chlorierten zu reinblauen Farbstoffen[5]. Ferner geben die im Hydroxylkern Sulfogruppen tragenden Indophenole wertlose, die im Dialkylaminkern jedoch wertvolle reinblaue Farbstoffe[6] (s. S. 162). Der Oxynaphthochinonrest als Indophenolkomponente dirigiert die Nuance nach Braun[7], und zwar geben speziell Sulfo- und Carbonsäureradikale gelbstichige, Toluidin- und Xylidinsulfosäuren bräunliche, Toluylendiamin und m-Nitrotoluidin lichtbraune Farbstoffe.



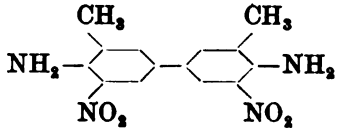
R = C_6H_4 · OH: schwache Farbstoffe
R = C_6H_4 · SO_3H: gelbstichige „
R = C_6H_3(NH$_2$)(CH$_3$): tiefbraune „

Man beachte wieder den Einfluß des Toluylendiamins!

Die Alkylierung der Seitenketten in den Nitrobenzidinen wirkt wie bei den nitrierten Diphenylaminen[8]: Die Nuance wird nach Braun verschoben; Di- und Tetranitrobenzidin, ebenso wie Dinitrodianisidin[9], geben schwarze[10], die zugehörigen Tetraalkylprodukte braune[11] Farbstoffe. Dinitrotolidin gibt

[1] Es gibt zwar nicht den rötesten, aber den am besten löslichen Farbstoff.
[2] D. R. P. 191 863.
[3] D. R. P. 150 553.
[4] E. P. 2617/03.
[5] D. R. P. 134 947.
[6] D. R. P. 129 024.
[7] D. R. P. 136 618.
[8] D. R. P. 117 066 gegen 134 704 und 144 119.
[9] D. R. P. 125 699.
[10] D. R. P. 125 699 und 129 147.
[11] D. R. P. 126 165 und 131 874.

übrigens keinen Schwefelfarbstoff, jedenfalls wegen der sterischen Behinderung, die durch die Besetzung beider Orthostellungen zur Aminogruppe ausgeübt wird.



Für die Naphthalinderivate kommt in Hinblick auf den Farbton der aus ihnen entstehenden Schwefelfarbstoffe vor allem die Peristellung (1:8) in Betracht. Die 1 : 8-Derivate geben stets blaue oder schwarze, die β-Naphthole und die Dioxynaphthaline anderer Stellungen vorwiegend braune Farbstoffe[1]. [Letztere entstehen allerdings in einem Falle[2] auch aus 1 : 8-Dinitronaphthalin, doch dürfte diese Ausnahme auf der schließlichen Eintrocknung des Farbstoffes mit Schwefelnatrium allein bei 160 bis 180° beruhen, während die Bildung der Echtschwarzfarbstoffe (mit Ausnahme der unter Zinkzusatz gebildeten) bei Kochtemperatur erfolgt. Die Naphthalin- und Nitronaphthalinsulfosäuren geben meist braune bis bronzefarbige Töne[3], 1 : 8-Derivate neigen aber auch hier mehr zu Blau bis Schwarz, ebenso wie die Naphthalinsulfosäuren, die zwei Sulfogruppen in m-Stellung besitzen[4] (siehe S. 11 und 119).

[1] D. R. P. 101 541.
[2] D. R. P. 117 819.
[3] D. R. P. 97 541, 198 049, 190 695.
[4] D. R. P. 98 439.

Anorganische Ausgangsmaterialien.

1. Der Schwefel.

Der Schwefel, wie er aus den sizilianischen Schwefelerden durch Ausschmelzen, aus Kiesen durch Erhitzen, aus Gasreinigungsmasse oder bei der Sodafabrikation aus Rückständen gewonnen wird, enthält zwischen 4 und 12% fremde Bestandteile und ist nur völlig rein, wenn er durch abermaliges Umschmelzen oder durch Sublimieren von diesen Bestandteilen befreit wurde (Stangenschwefel bzw. Schwefelblumen). Die erdigen Verunreinigungen kommen für die Schwefelfarbstoffabrikation als störend nicht in Betracht, da die Farbstoffe doch fast immer mindestens einen Filtrationsprozeß durchmachen. In manchen Fällen[1] ist es aber doch angezeigt, Schwefelblumen zu verwenden, besonders wenn es sich um die Darstellung von niedrig geschwefeltem Polysulfid handelt, das bei 100 bis 110° gebildet wird, oder bei der Polysulfidbereitung für alkoholische Schmelzen.

Von physikalischen und chemischen Eigenschaften des Schwefels interessieren uns hier nur folgende: Sein Schmelz- und Erstarrungspunkt ist nicht völlig konstant, da sich beim Erstarren des vorher auf verschieden hohe Temperaturen erhitzten Schwefels ein Gemisch von löslicher und unlöslicher Modifikation bildet. Praktisch schmilzt er bei 115° (die Schmelzpunkte der einzelnen Modifikationen liegen zwischen 114 und 120°) und kann dann, ohne zu erstarren, weit unter seinen Schmelzpunkt abgekühlt werden. Geschmolzener Schwefel erhält sich auf dem Wasserbade flüssig. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wird er ölig (bei 160°), zwischen 220 und 250° vollständig zäh, oberhalb 250° wieder dünnflüssig und siedet bei 445°. Die günstigste Temperatur der direkten Schwefelschmelze liegt unter 220°. Schwefel ist bei gewöhnlichem Druck in konzentriertem wässerigen Ammoniak auch beim Kochen nicht löslich, bei erhöhtem Druck bildet sich Polysulfid und Thiosulfat, wenig Sulfit und kein Sulfat. Beim Schmelzen von Schwefel mit Alkalien entsteht Sulfid, Polysulfid und Thiosulfat[2]; ist Ätzalkali im Überschuß vorhanden, so bilden sich nur Sulfid und Sulfat[3]. Schwefel und Alkalilauge sollen zunächst analog wie Chlor und Alkali aufeinander wirken, und zwar unter Bildung von Hydrosulfit: $4\,NaOH + 2\,S = Na_2S + Na_2SO_3$

[1] D. R. P. 222 640.

[2] *Bloxam:* Journ. Chem. Soc. **67**, 279.

[3] *Fahlberg* und *Iles:* Ber. **11**, 1187.

$+ 2\,H_2O$, oder $3\,NaOH + 2\,S = Na_2S + NaHSO_2 + H_2O$ [1]. — Mit Alkalicarbonaten entsteht unter Kohlensäureentwicklung Polysulfid und Thiosulfat. Der auf der Oberfläche der Färbeflotten aus Schwefelfarbstoffen sich oft abscheidende Schwefel wird durch Zusatz schwach alkalischer Sulfitlösung gelöst und seine weitere Abscheidung verhindert. Es braucht nach *Justin Müller*[2] 1 kg Immedialschwarz NG zum Lösen ohne Schwefelabscheidung 750 g Schwefelnatrium und so viel der Sulfitlösung, als 750 g Natriumbisulfitlösung von 40° Bé entspricht.

Nachweis von Schwefel: Schwefelhaltige Substanzen (demnach alle Schwefelfarbstoffe) geben, mit Soda und Kohle erhitzt, Schwefelnatrium (mit Nitroprussidnatrium nachweisbar), oder durch das Auftreten einer Schwärzung [Schwefelsilberbildung] auf blankem metallischen Silber beim Aufbringen einer wässerigen Lösung von Schwefelnatrium-(Hepar-Reaktion).

2. Schwefelnatrium.

Es wird technisch dargestellt durch Glühen eines Gemenges von 25 Teilen Natriumsulfat mit 75 Teilen Bariumsulfat, 14 Teilen Holzkohle und 15 Teilen Steinkohle. Der Schwerspat dient dazu, die Masse am Schmelzen zu verhindern und sie porös zu erhalten. Nach Erkalten wird mit wenig kochendem Wasser ausgelaugt und durch Fällen mit Na_2SO_4 vom Schwefelbarium befreit[3]. Ein Chlornatriumzusatz (30%) wirkt günstig[4]. Man erhält es ferner als Nebenprodukt beim Sodaprozeß aus den Sodarückständen ($CaS + Na_2SO_4$ + Rohsoda Na_2CO_3) durch Erhitzen mit Dampf: $2\,CaS + Na_2SO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + CaSO_4 + 2\,Na_2S$. Die Lösung wird zuerst zur Abscheidung der fremden Salze zum Teil eingedampft; aus der abgezogenen Lauge wird $Na_2S + 9\,H_2O$ in großen tetragonalen Krystallen erhalten. Diese werden beim Liegen an der Luft matt und feucht, ohne jedoch zu zerfließen, sie bedecken sich dabei mit einer Schicht von Sulfat.

Ihre gelblichbraune Farbe rührt von Spuren von Polysulfid und anorganischen Verunreinigungen, namentlich Eisen, her. In gepulvertem Zustande zersetzt sich das Schwefelnatrium schnell unter dem Einflusse der Kohlensäure. Die stark alkalisch reagierende wässerige Lösung (krystallisiertes Schwefelnatrium löst sich beim Erwärmen in Wasser in jedem Verhältnis) zersetzt sich an der Luft, nicht aber unter dem Einflusse des Lichtes in Soda und in Thiosulfat[5], und entwickelt beim Erwärmen Schwefelwasserstoff. Krystallisiertes Schwefelnatrium löst sich in Alkohol, doch weniger leicht als in Wasser, so daß seine konzentriert wässerige Lösung durch Alkohol fällbar ist. Die wichtigste Eigenschaft des Schwefelnatriums vom Stand-

---

[1] *Pomeranz:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **4**, 392 (Chem. Centralbl. **1905**, II, 878).

[2] Leipziger Färber-Ztg. **1903**, 72.

[3] Jahresber. d. Chemie **1869**, 1037; Ber. **10**, 1976 und **11**, 265; ferner Darstellungsmethoden D. R. P. 49 628; Annalen **31**, 339 usw.

[4] D. R. P. 47 607, ferner 80 929.

[5] *Mitscherlich:* Poggendorfs Annalen **8**, 441.

punkt der Schwefelfarbstoffindustrie ist seine Fähigkeit, große Mengen von Schwefel unter Bildung von Polysulfiden zu lösen.

Das wasserfreie (sog. konzentrierte) Schwefelnatrium, das zu manchen Farbstoffschmelzen verwendet wird[1], kann man erhalten entweder durch Schmelzen von Kochsalz und Schwefel (wobei Chlorschwefel als Nebenprodukt[2] entsteht), oder durch Entwässern des krystallisierten Salzes im Leuchtgasstrom.

Über eine maßanalytische neue Bestimmungsmethode für Schwefelnatrium siehe *Blondel*[3].

3. Polysulfide.[4]

Die hier in Betracht kommenden Polysulfide sind einzig und allein jene des Natriums. Sie sind nach *Küster*[5] als Gemenge von Na_2S_4 und wechselnden Mengen von Na_2S aufzufassen, und entstehen praktisch durch Auflösen von Schwefel in Schwefelnatriumlösung. Nach *Sabatier* löst eine Lösung von 1 Teil Schwefelnatrium in 18 Teilen Wasser 3,6 Teile Schwefel auf[6], was dem Polysulfid $Na_2S_{4,6}$ entspricht. Man kann jedoch durch Auflösen von Schwefel in Schwefelnatrium bei verschiedenen Temperaturen folgende Polysulfide erzeugen:

32	Teile	Schwefel	in 240	Teilen	Schwefelnatrium:	$Na_2S_2 + 5\,H_2O$.
64	„	„	„ 240	„	„	$Na_2S_3 + 3\,H_2O$.
96	„	„	„ 240	„	„	$Na_2S_4 + 2$, 6 oder $8\,H_2O$.
128	„	„	„ 240	„	„	$Na_2S_5 + 6$ oder $8\,H_2O$.

Der Krystallwassergehalt kommt natürlich nur für die in reiner krystallisierter Form dargestellten Polysulfide in Betracht, in der Technik werden die Lösungen selbst verwendet oder die durch Eintrocknen obiger Lösungen erhaltenen Salze.

Schwefelleber ist nach *H. Klein*[7] ein Gemenge von Tri-, Tetra-, Penta- und Hexasulfid.

Enthält eine Verbindung mehr Schwefel als der Formel Na_2S_5 entspricht, so ist der überschüssige Schwefel mechanisch beigemengt[8]. Beim Auflösen von Schwefel in alkoholischer Schwefelnatriumlösung erhält man ebenfalls die wasserhaltigen Polysulfide bis zu $Na_2S_5 + 8\,H_2O$.

Nach *Küster* und *Heberlein*[9], die Schwefelwasserstoff in Natronlauge im Wasserstoffstrom einleiteten, um die Sulfide zu studieren, ist die gelöste Schwefelmenge abhängig von der Konzentration: mit steigender Ver-

---

[1] Zum Beisp. D. R. P. 129 495.
[2] D. R. P. 49 628.
[3] Chem.-Ztg., Rep. **1906**, 95.
[4] *Küster:* Zeitschr. f. anorgan. Chemie **44**, 431 und **46**, 113.
[5] Hamburger Naturforscher-Versammlung 1901.
[6] Annal. de Chim. et de Phys. **1881**, 67.
[7] Chem.-Ztg. **1898**, 293.
[8] *Jones*: Journ. Chem. Soc. **37**, 461.
[9] Chem. Centralbl. **1905**, I, 498.

dünnung steigt erst die Löslichkeit und nimmt dann ab bis zu dem Punkte, wo die Lösung $Na_2S_{5,24}$ enthält. Die Löslichkeit ist jedoch wenig abhängig von der Temperatur; steigt diese, so nimmt die Löslichkeit etwas ab.

Das beständigste Polysulfid (und auch das in der Schwefelfarbstoffabrikation am häufigsten verwendete) ist das Tetrasulfid. Auch das Pentasulfid wird ziemlich häufig zur Schmelze gebraucht; es vermag noch Schwefel aufzulösen, doch krystallisiert dieser beim Erkalten wieder aus[1]. Pentasulfid entsteht auch nach der Gleichung: $4\,Na_2S_2O_3 = 3\,Na_2SO_4 + Na_2S_5$ beim Erhitzen von Thiosulfat; umgekehrt vermag es Sauerstoff aus der Luft zu absorbieren unter Bildung von Thiosulfat und Abscheidung von Schwefel. Es löst sich in festem Zustande in Wasser unter Kälteerzeugung[2].

Die Polysulfide werden für technische Zwecke, wie schon erwähnt, in wasserhaltigem Zustand als Lösungen oder wasserfrei (durch Eindampfen dieser Lösungen bis zum plötzlichen Erstarren) dargestellt; in letzterem Falle sind sie sehr leicht wasserlösliche, hellgelbe bis braune Körper, die schwach nach Schwefelwasserstoff riechen, weil sie durch Kohlensäure zersetzt werden, die hygroskopisch sind und die ätzenden Eigenschaften des Ätznatrons besitzen. Beim Kochen mit Wasser entweicht ebenfalls Schwefelwasserstoff unter Bildung von Natriumhydroxyd und etwas Thiosulfat[3]. Durch längeres Stehen an der Luft entfärben sie sich, ebenso wie ihre Lösungen, unter Bildung von Thiosulfat und Schwefel. Diese bald beginnende Zersetzung läßt sich leicht durch die Trübung beim Verdünnen mit Wasser feststellen. Bei Anwesenheit von freiem Alkali bleibt der Schwefel aber in Lösung und das Thiosulfat geht in Sulfat über.

a) $Na_2S_5 + 3\,O = Na_2S_2O_3 + 3\,S$.

b) $Na_2S_5 + 8\,NaOH + 16\,O = 5\,Na_2SO_4 + 4\,H_2O$.

Beim Erwärmen und Kochen der wässerigen Polysulfidlösungen erfolgt Umwandlung in Thiosulfat und Schwefelwasserstoff, also keine Schwefelabscheidung. Eine Polysulfidlösung gibt beim Versetzen mit Natriumsulfit Thiosulfat und Monosulfid: $Na_2S_5 + 4\,Na_2SO_3 = Na_2S + 4\,Na_2S_2O_3$[4].

Gießt man Polysulfidlösungen in sehr viel Salz- oder Schwefelsäure, so findet Zersetzung in Kochsalz und Wasserstoffpersulfid statt, und zwar entsteht nach *Rebs*[5] stets H_2S_5. Ist jedoch das Polysulfid im Überschuß vorhanden, gießt man also die Säure in die Polysulfidlösung, so entsteht ausschließlich Schwefelwasserstoff, da sich das gebildete Persulfid mit dem Polysulfid sofort unter Schwefelabscheidung umsetzt. $CaS_5 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2S + S_4$.

---

[1] *Berzelius:* Poggendorfs Annalen **131**, 404.
[2] Poggendorfs Annalen **55**, 533.
[3] *Clermont* und *Frommel:* Chem. Centralbl. **1878**, 353, 657, 690.
[4] *Spring* und *Démarteau:* Bull. de la Soc. chim. **1889**, 312.
[5] Annalen **246**, 356.

Für die Schmelzen unter Kupferzusatz ist noch wichtig, zu erwähnen, daß Kupferoxyd Polysulfide in Thiosulfate zu verwandeln vermag, und daß nach *A. Rössing*[1] Schwefelkupfer, CuS, in Natriumpolysulfidlösung sehr beträchtlich löslich ist.

4. Schwefelwasserstoff.

Für die Schwefelfarbstoffindustrie kommen zwei Eigenschaften des Schwefelwasserstoffes als wichtig in Betracht: seine Giftigkeit und seine Fähigkeit, mit Luft ein explosibles Gasgemisch zu liefern. Er wirkt ausschließlich durch Einatmen giftig[2], von Schleimhäuten und Wunden wird er nicht aufgenommen; daher sind gute Abzüge an jedem Schmelzkessel erste Bedingung; Exhaustoren aus Metall sind jedoch zu vermeiden, da sie vom Schwefelwasserstoff in kürzester Zeit zerstört werden. Seine Brennbarkeit erfordert die Vermeidung offener Flammen bei der Beobachtung des Schmelzvorganges im Kessel, sowie auch eine gewisse Vorsicht beim Ableiten der Kesselgase in den Schlot, in den zugleich die heißen Abgase der Dampfkesselfeuerungen geleitet werden.

5. Schwefelnatrium-Formaldehydverbindungen.

Eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Formaldehyd[3] wird erhalten durch Hinzufügen von 20 Teilen 35proz. Formaldehydlösung zu einer Lösung von 10 Teilen Schwefelnatrium in 40 Teilen Wasser bei 20 bis 80°. Die Temperatur steigt etwas und es beginnt Krystallabscheidung. Man filtriert, preßt ab und verwendet den vorsichtig getrockneten Körper in der Druckerei (S. 351), da er bei höherer Temperatur, besonders bei Gegenwart von Alkali oder Sulfit, leicht in seine Komponenten zerfällt[4]. Die Verbindung ist analysiert; sie enthält 51,5% Schwefel.

6. Spencemetall[5]

ist eine metallähnliche Komposition die durch Zusammenschmelzen der Sulfide von Eisen, Zink und Blei mit Schwefel erhalten wird und die sich durch ihre große Widerstandsfähigkeit gegen Luft, Wasser, Alkalien und Säuren auszeichnet. Sie schmilzt bei 111 bis 170° und wurde früher zur Schwefelung organischer Substanzen nach dem Cachou-de-Laval-Verfahren verwendet; sie wird am besten erhalten durch Einrühren von 2 Teilen feingepulvertem Schwefelkies in 1 Teil geschmolzenen Schwefel. Weitere Literatur darüber siehe *Glasenapp*, Polytechn. Journ. **240**, 79; Ber. **13** 1250; E. P. 2706/79.

---

[1] Zeitschr. f. analyt. Chemie **1902**, 1.

[2] *A. Chauveau* und *Tissot:* Sitzung der Acad. des scienc. vom 15. Juli. 1901; Chem. Centralbl. **1901**, II, 495; siehe auch Ber. **20**, 595; Chem. Centralbl. **1892**, II, 99; Jahresber. d. Chemie **1892**, 2239 u. a.

[3] D. R. P. 164 506.

[4] Siehe Trithioformaldehyd, *Baumann:* Ber. **23**, 60 und 1869; ferner Thiometaformaldehyd, *Wohl:* Ber. **19**, 2344.

[5] E. P. 1489/73 und 1838/80.

7. Natriumthiosulfat.

Es wird dargestellt aus der bei der Schwefelregeneration aus Sodarückständen erhaltenen Lösung von Calciumthiosulfat durch Umsetzen mit Glaubersalz. Man dekantiert vom Gips und verdampft die Lauge auf 43° Bé; nach Erkalten krystallisiert das Salz aus. Weitere Darstellungsmethoden siehe Anm.[1].

Das Thiosulfat krystallisiert in großen monoklinen Prismen; es ist sehr leicht wasserlöslich (100 Teile Wasser lösen 171 Teile Thiosulfat, die übersättigte Lösung enthält 217 Teile), verliert sein Krystallwasser bei 215° und zersetzt sich bei 220° unter Schwefelabscheidung. Auch seine wässerige Lösung scheidet im verschlossenen Gefäße so lange Schwefel ab, bis Na_2SO_3 übrigbleibt; bei Luftzutritt bildet sich jedoch Sulfat. Beim raschen Erhitzen entsteht unter Schwefelwasserstoffabscheidung Schwefel, Sulfit und Sulfat, beim Erhitzen auf hohe Temperatur ein Gemenge von Natriumpentasulfid und Sulfat. Thiosulfat wirkt zugleich schwefelnd und reduzierend, z. B. auf Nitrogruppen, ein, ähnlich wie Schwefelnatrium. Es gibt mit organischen Substanzen Mercaptane[2]; mit Bromäthyl reagiert es z. B. zunächst unter Bildung von äthylunterschwefligsaurem Natrium, das beim Kochen mit Mineralsäuren in Mercaptan und Sulfat zerfällt:

$$\begin{array}{r|l} NaOSO_2S & Na \\ C_2H_5 & Br \end{array} \qquad \begin{array}{r|l} NaOSO_2 & SC_2H_5 \\ OH & H \end{array}$$ (siehe Claytonschwarz)

Mit Salzsäure reagiert Thiosulfat unter Schwefeldioxydentwicklung, mit verdünnter Schwefelsäure langsam zum Sieden erhitzt, unter Bildung der leicht in H_2S und SO_3 zerfallenden Thioschwefelsäure. Diese scheint in verdünnten Lösungen kurze Zeit beständig zu sein, da beim Versetzen der Lösungen ihrer Salze mit Säure zunächst keine Schwefelabscheidung erfolgt[3]; die Zersetzung vollzieht sich dann nach der Gleichung: $H_2S_2O_3 = H_2O + SO_3$ oder nach *Vortmann*[4] zuerst in $H_2S + SO_2 + O$, der Sauerstoff wirkt auf den Schwefelwasserstoff zunächst unter Bildung von S und SO_2. Als Produkte der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Thiosulfat entstehen also: SO_2, S und Tetrathionsäure, da der freiwerdende O mit $H_2S_2O_3$ unter Bildung von Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$, reagiert[5].

8. Chlorschwefel.

Er wird in einigen Fällen zur direkten Darstellung von Schwefelfarbstoffen verwendet, öfter jedoch, um Ausgangsmaterialien in Zwischenprodukte zu verwandeln, die dann erst weiter verschmolzen werden. Chlorschwefel, S_2Cl_2, Schwefelchlorür, von *Hagemann* 1782 als eine Auflösung von Schwefel

---

[1] D. R. P. 81 347, 84 240, 88 594.
[2] *Bunte:* Ber. **7**, 646.
[3] *H. v. Ottinger:* Chem. Centralbl. **1900**, I, 941.
[4] Ber. **22**, 2307; siehe aber *Vaubel:* Ber. **22**, 1686.
[5] *A. F. Hollemann:* Chem. Centralbl. **1895**, II, 279.

in dephlogistierter Salzsäure angesprochen, von *Davy* und *Buchholz* 1810 genauer untersucht[1], wird dargestellt durch Überleiten von trockenem Chlor über Schwefelblumen, bis diese gelöst sind, dann wird destilliert und fraktioniert bis zum konstanten Siedepunkt von 136°. Er wird auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff erhalten (siehe auch S. 191). Er vermag in erwärmtem Zustande Schwefel bis zur Sirupkonsistenz aufzulösen, der dann wochenlang auskrystallisiert. Bei gewöhnlicher Temperatur löst er 66% Schwefel, eine Eigenschaft, die bei der Schwefelfarbstoffdarstellung noch nicht genügende Beachtung fand[2]. Er wirkt zuweilen zugleich chlorierend (siehe Schwefelung organischer Substanzen S. 26); der Schwefelfarbstoff aus Fluorescein ist z. B. chlorhaltig[3]. Er enthält fast stets auch noch Schwefelchlorid, SCl_2, das ist eine Lösung von SCl_4 und Cl_2 in S_2Cl_2; dieses vermag ebenfalls schwefelnd zu wirken.

9. Schwefelsesquioxyd.

Dies ist eine Auflösung von Schwefelblumen in rauchender Schwefelsäure. Die zuerst blaue, bei weiterer Zugabe von Schwefel grüne, endlich braune Lösung ist nicht sehr beständig; beim Stehen gibt sie bald SO_2 und S ab. Schwefelsesquioxyd wirkt reduzierend auf Nitrogruppen, zugleich oxydierend und bei weniger vorsichtigem Arbeiten auch sulfierend; häufig veranlaßt es den Umtausch der Amino- gegen die Hydroxylgruppe[4]. Es ist im übrigen nicht sehr wahrscheinlich, daß die Schwefelsesquioxydeinwirkung zu wahren Schwefelfarbstoffen führt; die Eigenschaften der wenigen, bisher auf diesem Wege erhaltenen Farbstoffe scheinen diese Zweifel zu stützen.

10. Trithiokohlensäure.

Sie wird in Form ihrer Salze aus Schwefelkohlenstoff und Alkalisulfiden erhalten: $Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3$. Aus der gelben Lösung fällt mit verdünnter Salzsäure die freie Trithiokohlensäure als rotbraunes schweres Öl aus, das in überschüssigen Mineralsäuren löslich ist und mit Alkalicarbonaten trithiokohlensaure Salze gibt. Beim Glühen unter Luftabschluß geben die Thiocarbonate Kohle und Me_2S_3; ihre konzentrierten wässerigen Lösungen sind haltbar; die verdünnten Lösungen hingegen absorbieren Sauerstoff unter Abspaltung von Schwefel und Bildung von Alkalicarbonaten. Beim Kochen in wässeriger Lösung wird Schwefelwasserstoff abgespalten[5]. Die Trithio-

[1] *Kopp:* Geschichte der Chemie **3**, 365.

[2] Es gibt nur den einen Fall: D. R. P. 220 628.

[3] D. R. P. 220 628.

[4] Journ. f. prakt. Chemie **65**, 500, daselbst weitere Literatur; ferner auch Chem. Centralbl. **1909**, I, 604.

[5] *Husemann:* Annalen **123**, 67; siehe ferner Ber. 8, 1351; Beilstein I, 887.

carbonate gehen durch Aufnahme von Schwefel in Salze der Orthothiokohlensäure über. Diese Orthothiocarbonate entstehen auch unter Wärmeentwicklung aus Polysulfiden und Schwefelkohlenstoff: $Na_2S_2 + CS_2 = Na_2CS_4$. Als schwefelndes Mittel wird die Trithiokohlensäure derart angewendet, daß man entwässertes Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff unterm Rückflußkühler kocht und diese Lösung von trithiokohlensaurem Natrium auf die zu schwefelnde Substanz einwirken läßt[1].

Anhang:

Hydrosulfite.

Zum Schlusse seien die auch im Schwefelfarbstoffdruck[2] verwendeten Hydrosulfite erwähnt. Man erhält sie durch Reduktion von Natriumbisulfit in schwefelsaurer Lösung mit Zinkstaub; man versetzt die Reduktionslösung mit Soda bis zur alkalischen Reaktion, filtriert und salzt im Filtrat das Hydrosulfit aus. Der Prozeß verläuft besonders gut bei Anwesenheit von Schwefeldioxyd nach folgender Gleichung: $2\,NaHSO_3 + Zn + SO_2 = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O$. Die Hydrosulfitverbindungen werden als Reduktionsmittel sehr viel verwendet, besonders seit es gelang, sie durch Kochen mit Alkohol in entwässerte haltbare Form überzuführen. Rongalit B (*Bad. Anilin- und Sodafabrik*) ist ein Gemisch von entwässertem Natriumhydrosulfit + Glycerin + Natronlauge. Hyraldit (*Cassella*) und Hydrosulfit NF (*Höchst*) sind die Formaldehydverbindungen des Natriumhydrosulfits. Diese Körper wirken während des Dämpfprozesses reduzierend. Sie sind als Gemenge von Formaldehydbisulfit plus der Formaldehydverbindung des Natriumsulfoxylates ($NaHSO_2 + CH_2O + 2\,H_2O$) aufzufassen. Näheres siehe Literatur[3].

---

[1] D. R. P. 138 255, 141 461.

[2] D. R. P. 200 818.

[3] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1907**, 110; ferner: D. R. P. 129 495, 192 243, 194 052, 202 827, 222 195, F. P. 413 032 und 413 718; besonders aber eine Übersicht über die Hydrosulfite des Handels in Chem.-Ztg. **1908**, 347.; *K. Jellinek:* Das Hydrosulfit. Sammlung Ahrens, Verlag Enke, Stuttgart 1911.

Die Schmelze.

Unter „Schmelze" verstehen wir im folgenden jede Art der Schwefelung zum Zwecke der Schwefelfarbstoffbildung; mit diesem Ausdruck ist demnach stets der Begriff der Schwefelfarbstoffbildung verbunden, gleichviel ob diese sich nun in einer wirklichen Schmelze, oder z. B. durch Kochen einer Substanz mit Polysulfiden unterm Rückflußkühler oder unter Druck usw. vollzieht. Wir werden zunächst die zur Ausführung der Schmelze nötige Apparatur zu besprechen haben, und nach einem allgemeinen Überblick über die in der Schmelze angewendeten Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten und über die Schmelztemperaturen und -zeiten die Arten der Schmelze betrachten.

I. Die Apparatur.

Man braucht, entsprechend dem Gang der Schmelze und ihrer Aufarbeitung, folgende Apparate:

1. Die Kessel zum Lösen des Polysulfids bzw. des Schwefels; sie dienen zugleich zur Ausführung der Schmelze und zuweilen auch zu ihrer Aufarbeitung.
2. Reservoire zur Aufnahme der Farbstofflösungen.
3. Größere Gefäße zur Aufnahme der eventuell filtrierten Farbstofflösungen und zu ihrer Ausfällung: Druckfässer oder Montejus.
4. Filterpressen zum Abfiltrieren des gefällten Farbstoffes.
5. Trockenräume zur mechanischen und chemischen Trocknung.
6. Mühlen.

1. Kessel.

a) Mit Dampfmantel (Fig. 1).

Der sog. Doppelkessel besteht aus zwei ineinanderstehenden Kesseln aus Gußeisen bzw. aus einem mit Heizmantel versehenen Kessel. Der Zwischenraum zwischen beiden Kesseln bzw. zwischen Mantel und Kessel dient als Heizraum für den Innenkessel. Der mit einer Spannung von 3 bis 5 Atm. in den Heizraum eintretende Dampf vermag den Inhalt des inneren Kessels auf eine Temperatur von etwa 130° zu bringen. Schmelzen, die zu ihrer Fertigstellung einer höheren Temperatur bedürfen, können demnach im Kessel selbst nicht zu Ende geführt werden; dagegen können alle unterm Rückflußkühler sich bildenden Schwefelfarbstoffe im Doppelkessel vollendet, alle

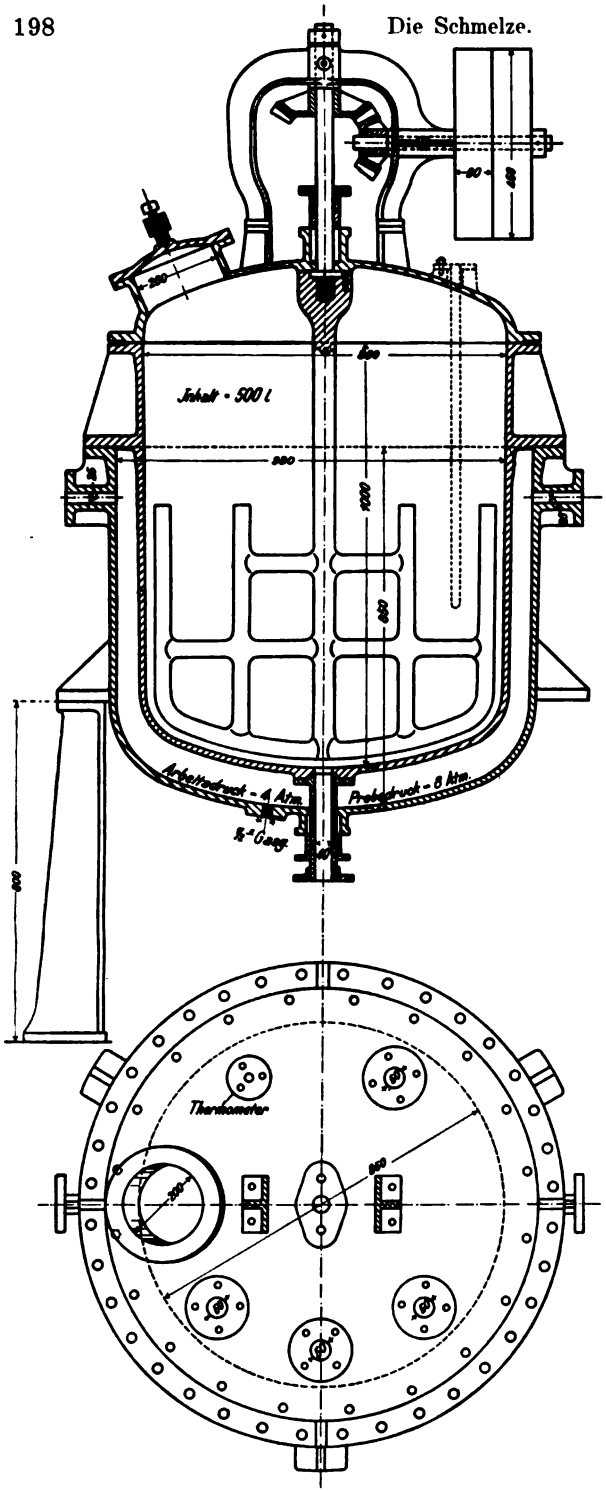


Fig. 1.

übrigen begonnen werden. Der Kessel ist mit folgenden Einrichtungen versehen: Mit einem Rührwerk, das ebenfalls in seinen sämtlichen Teilen aus Eisen hergestellt ist, seinen Antrieb über die seitliche Riemenscheibe erhält und zur gleichmäßigen Verteilung und Mischung der Materialien dient. Weiterhin sind in der Haube des Kessels bzw. in seinen Wandungen angebracht: ein mittels Mutterschrauben durch einen abdichtbaren Deckel verschließbares Mannloch zum Einbringen der Substanzen; ferner ein in das Innere der Schmelze ragendes, unten verschlossenes Rohr zur Aufnahme des Thermometers, ein Ansatzrohr für den eventuell benötigten Rückflußkühler, je ein Stutzen für Saug- und Druckluft nebst dem zugehörigen bis auf den Boden reichenden Ausdrücke- bzw. Saugerohr, im Mantel ein Dampfein- und -austrittstutzen zur Heizung, Wasserein- und -austrittrohre zur Kühlung des Kesselinhaltes; ferner 2 Manometer, das eine für den Heizraum, um den Druck des eintretenden Heizdampfes

zu bestimmen, dadurch die Temperatur regulieren und mit Hilfe des Dampfeinlaß- und -absperrventiles regeln zu können, ein zweites für den Kessel, um den Druck der Ausblaseluft zu kontrollieren. Zu den wesentlichen Einrichtungen des Schmelzkessels gehört ferner stets ein vorzüglich wirkender Abzug zur Entfernung des während der Schmelze massenhaft entstehenden Schwefelwasserstoffes. Nach Beendigung der Schmelze vor dem Ausdrücken des Kesselinhaltes wird der Abzug selbstverständlich verschlossen. Die Doppelkessel stehen, mit Wärmeisolation versehen oder zum Teil eingemauert, in passender Lage, um den Verlauf der Schmelze beobachten zu können und werden für normale Schmelzen mit einem Fassungsraum bis zu 2000 l angefertigt.

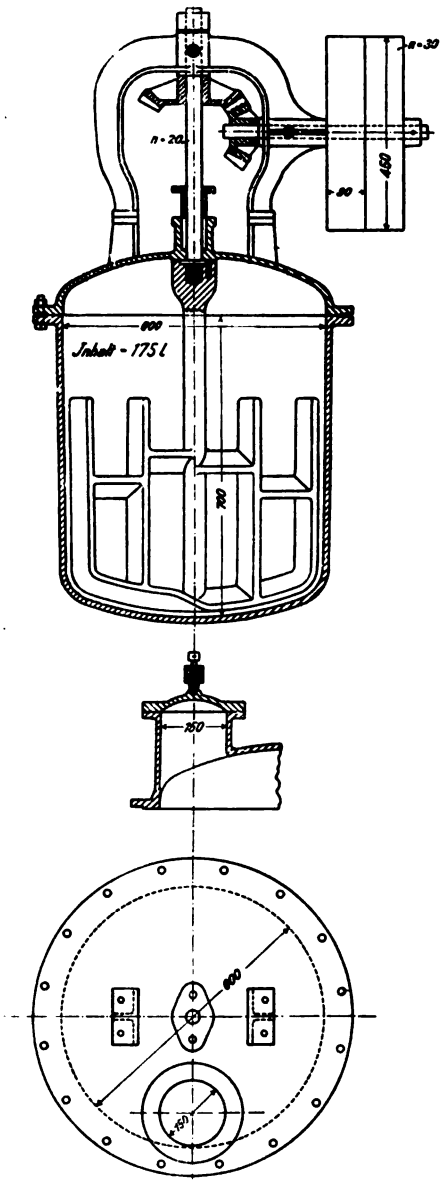


Fig. 2.

b) Kessel ohne Dampfmantel für direkte Feuerung (Fig. 2).

Sie werden für Polysulfidschmelzen nicht mehr angewendet, zum Teil noch für direkte Schwefelschmelzen (z. B. für die Schwefelung des Toluidins). Ihre Armatur besteht lediglich in einem Rührwerk, das besonders kräftig gehalten ist, um auch zähe Schmelzen in Bewegung zu erhalten und vor dem Anbrennen zu bewahren, ferner aus Abzug und Thermometerrohr. Ein Mannloch fehlt, da der Deckel samt Rührwerk zumeist mit Hilfe eines Kranes zum Einbringen der Materialien und zum Ausschöpfen der Schmelze abgehoben wird; ebenso fehlen natürlich alle Einrichtungen für Dampf, Wasser und Luft. Die Kessel für direkte Feuerung sind stets eingemauert; ihr Boden wird von den Flammen oder den Feuergasen umspült.

c) Ölkessel.

Ein Mittelding zwischen a und b sind die Doppelkessel, deren Zwischenraum mit Vaseline oder sonst einem für die zu erzielende Temperatur ge-

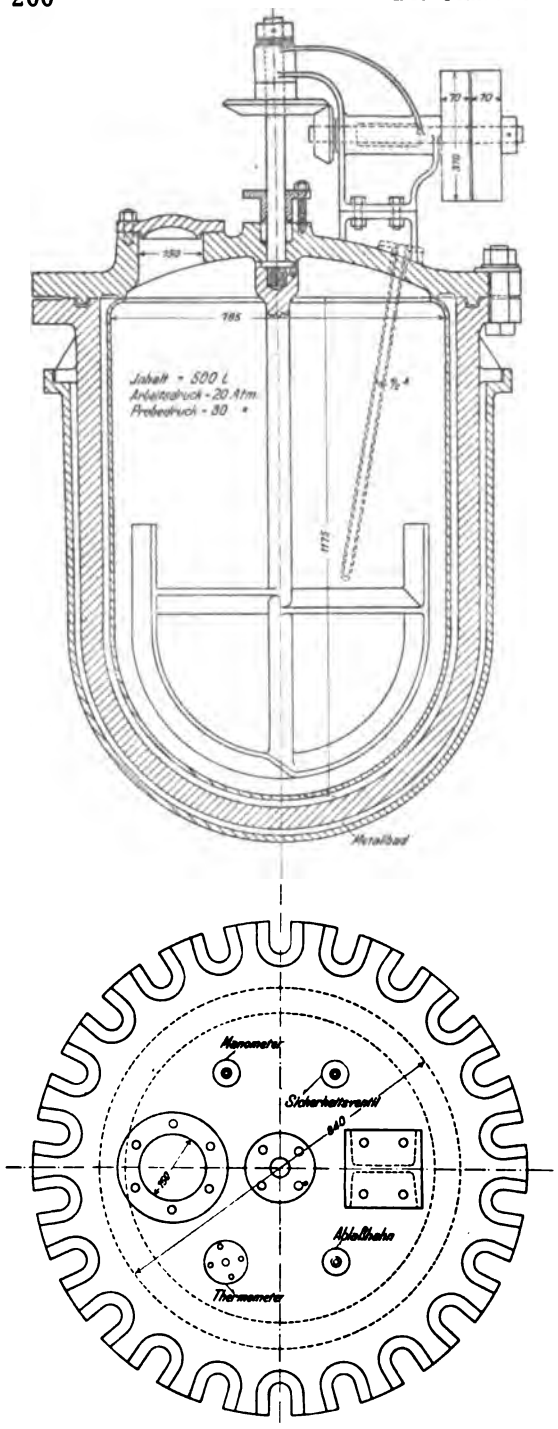


Fig. 8.

eigneten hochsiedenden Material gefüllt ist. Je nach diesem Material besitzt auch hier der Zwischenraum zwischen den Kesseln (bzw. zwischen Kessel und äußerem Mantel) einen Abzug, um übelriechende Gase des heißen Öles zu entfernen oder einen Rückflußkühler, wenn z. B. Anilin (Siedep. 182°) zum Füllen des Doppelkesselzwischenraumes verwendet wird. Diese Kessel, d. h. ihre Mäntel, werden durch direktes Feuer erhitzt; sie verdrängen in immer höherem Maße die einwandigen Kessel mit direkter Feuerung, da sich bei ihnen die Temperatur des Kesselinhaltes bedeutend besser regeln läßt und ein Anbrennen vermieden wird. In diesen Kesseln werden Schwefelschmelzen und jene Polysulfidschmelzen ausgeführt, die zur Fertigstellung eine höhere Temperatur brauchen als man sie im Dampfdoppelkessel erzielen kann. Nach dem Zwecke ihrer Verwendung richtet sich auch ihre übrige Armatur.

d) Autoklaven.

Vorstehend beschriebene Kessel sind für Innendruck nur insoweit ein gerichtet, als ihre Wandungen dem Dampf- bzw. Preßluftdruck Widerstand entgegensetzen müssen. Dampf kommt mit etwa 5 Atm., Druckluft mit 2 Atm. zur Verwendung. Für Schmelzen jedoch, die unter Druck ausgeführt werden müssen (siehe Alkohol- und Druck-

schmelzen, S. 226) werden Autoklaven verwendet (Fig. 3). Autoklaven sind dickwandige Kessel mit ebensolchem aufschraubbarem Deckel. Der Deckel ist auch hier samt Rührwerk abhebbar (oder statt dessen mit Mannloch und Ausdrückevorrichtungen versehen); er wird nach Einbringung des Materiales mittels eines auf den gerieften Kesselrand aufgelegten Bleiringes gegen den Autoklaven durch Verschraubung abgedichtet. Besonders sorgfältige Überwachung erfordern hier natürlich die Manometer, Sicherheitsventile und Abblasevorrichtungen. Manometer und Thermometer werden zweckmäßig doppelt angebracht, um eine Kontrolle über ihr sicheres Funktionieren zu ermöglichen. Die Autoklaven werden entweder direkt gefeuert, oder sie stehen in einem Dampf- oder Ölmantel. Nach Beendigung der Reaktion werden die gebildeten Gase (SH_2, NH_3 u. dgl.) abgeblasen, und dann der Inhalt ausgedrückt bzw. nach Abnahme des Deckels ausgeschöpft.

2. Reservoire.

Die Polysulfidschmelze wird nach ihrer Beendigung (wenn man sie nicht zur Weiterbehandlung ausschöpft oder, was wohl nur noch selten geschieht, direkt im Kessel zur Trockne bringt) mit Wasser verdünnt und entweder, falls sie bis zu filtrierbarem Zustande verdünnt werden konnte, gleich filtriert, oder in ein passendes Zwischengefäß von Bütten- oder Kastenform gedrückt, wo sie genügend verdünnt oder durch teilweises Aussalzen von Verunreinigungen befreit wird. Diese Reservoire stehen meist ein oder zwei Stockwerke höher auf Podesten; sie sind für schwefelnatriumhaltige Flüssigkeiten aus Eisen angefertigt, mit Rührwerk versehen, um die Verunreinigungen in Suspension zu halten, und besitzen an der tiefsten Stelle ihres etwas schrägstehenden Bodens eine Ablaßvorrichtung mit Hahn-, Stöpsel- oder Quetschhahnverschluß. Von hier aus strömt die Farbstofflösung in freiem Falle durch eine kleine, im Niveau des Schmelzkesselraumes stehende Filterpresse in das im Boden versenkte Druckfaß.

3. Filterpressen und Sauger.

Sie sind die in der Technik am häufigsten verwendeten Apparate zur Trennung fester Körper von Flüssigkeiten. Die Filterpressen sind allgemein verwendbar, während die Sauger oder Nutschen nur für krystallinische Substanzen in Betracht kommen. Man unterscheidet Kammerpressen (Fig. 4) und Rahmenpressen (Fig. 5).

Kammerpressen bestehen aus Platten, deren rings um die Filterfläche laufender glatter Dichtungsrand erhaben ist, so daß je zwei zusammenstoßende Platten zwischen sich eine Kammer bilden. Bei den Rahmenpressen liegen Filtrierfläche und Dichtungsrand der einzelnen Platten in einer Ebene; die zur Aufnahme des Filtergutes dienenden Kammern werden bei dieser Konstruktion durch Rahmen gebildet, die zwischen je zwei Platten eingeschoben werden. Die Platten sind mit Filtertüchern überzogen, und zwar

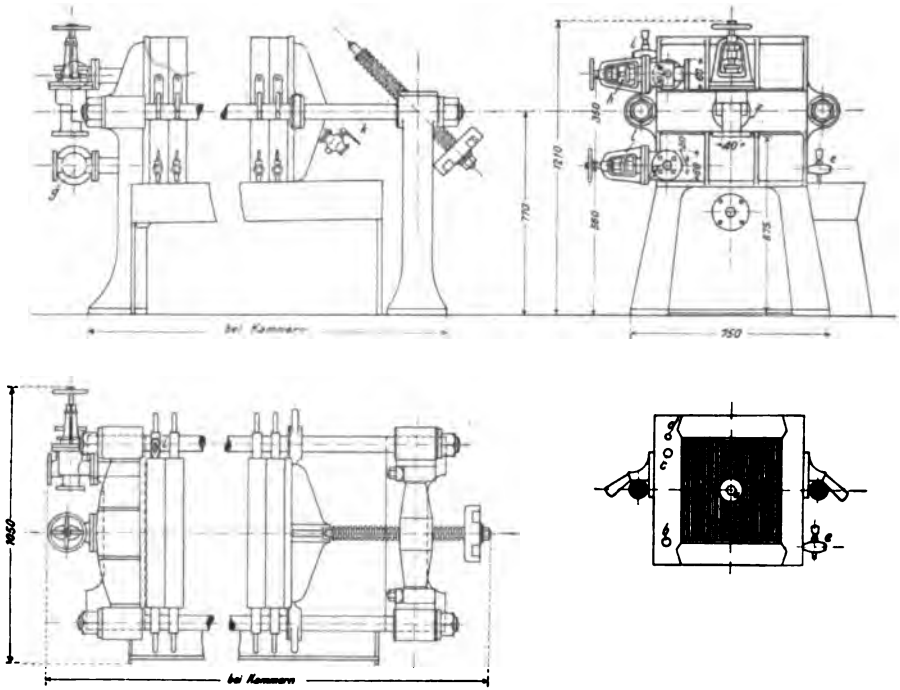


Fig 4. *a* Schlammeingang, *b* Auslaugewassereintritt, *c* Auslaugewasseraustritt, *d* Luftkanal, *e* Filtratablaufhahn, *f* Schlammventil, *g* Auslaugewassereintrittsventil, *h* Auslaugewasseraustrittsventil, *i* Lufthahn, *k* Ablaßhahn, *l* Ablaßhahn des Auslaugewassers.

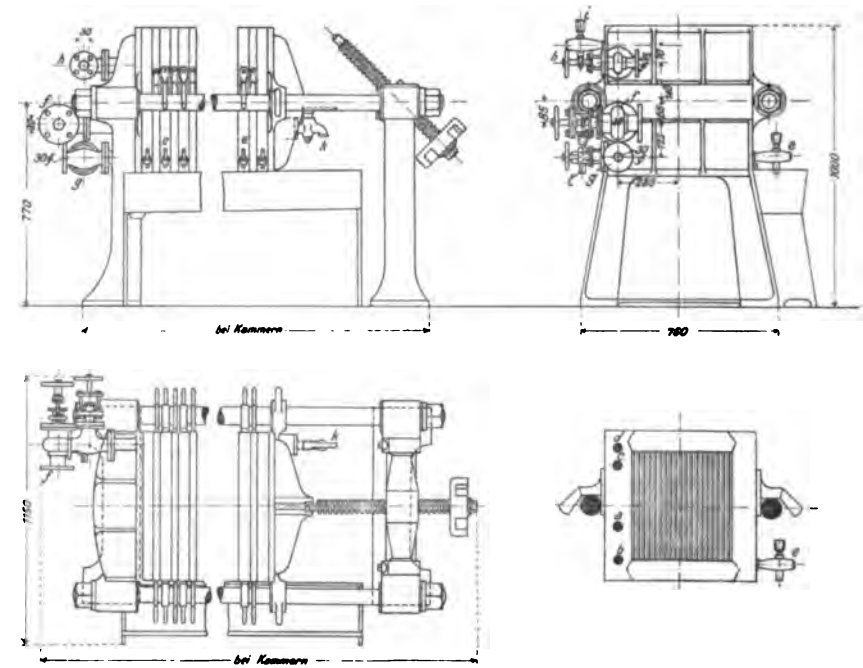


Fig. 5. *a* Masseeintrittskanal, *b* Auslaugewassereintrittskanal, *c* Auslaugewasseraustrittskanal, *d* Luftkanal, *e* Filtratablaufhähne, *f* Masseeintrittsventil, *g* Auslaugewassereintrittsventil. *h* Auslaugewasseraustrittsventil, *i* Lufthahn, *k* Ablaßhahn für den Masseeintrittskanal, *l* Ablaßhahn für den Auslaugewassereintrittskanal.

werden diese über die Rahmen der Rahmenpressen übergehängt (Fig. 6), oder bei Kammerpressen mittels Tuchverschraubungen am Eingangskanal befestigt und abgedichtet (Fig. 7). Die durch freien Fall oder aus dem

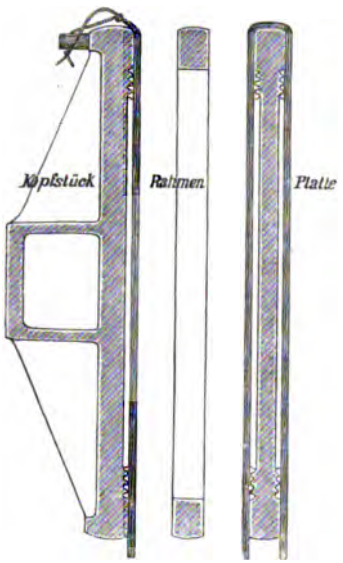


Fig. 6.

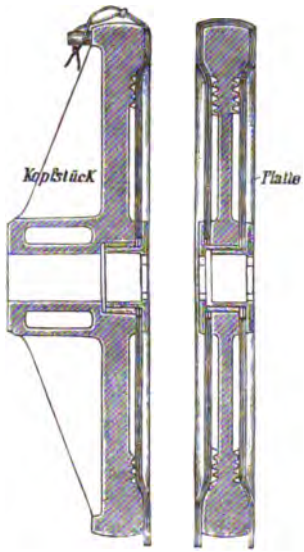


Fig. 7.

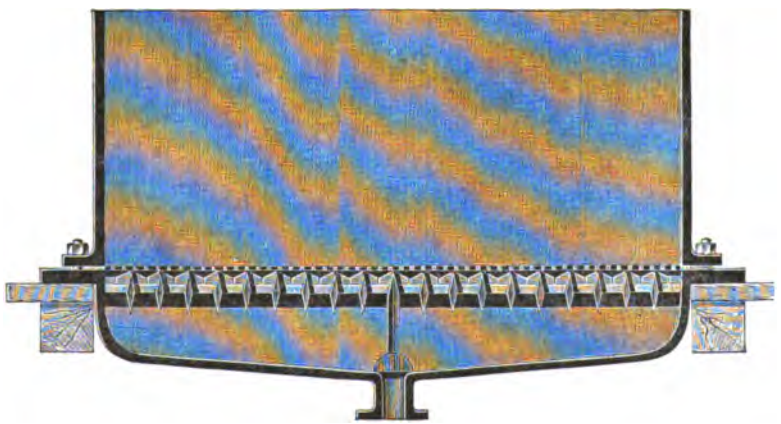


Fig. 8.

Montejus durch Preßluft oder mit Hilfe einer Pumpe in die Filterpresse beförderte zu filtrierende Flüssigkeit ergießt sich von einem durchlaufenden Eingangskanal aus in die Kammern; der Druck, unter dem sie einströmt, bewirkt, daß die klare Flüssigkeit die Filtertücher durchdringt und durch die in den Platten angebrachten Rinnen und Kanäle seitlich nach außen abläuft, während die festen Stoffe zwischen den Tüchern in den Kammern

zurückgehalten werden. Die meisten Pressen sind mit Vorrichtungen versehen, die das Auswaschen des Filtergutes in der Presse selbst gestatten, sowie mit Trockenblasevorrichtungen, mit deren Hilfe das filtrierte Material durch Einführen von Druckluft (oder Dampf, wenn es sich um ein Auslaugen des Filtergutes handelt) von der anhaftenden Flüssigkeit befreit wird. Nach dem Trockenblasen wird, wie aus den Figuren ersichtlich ist, die Schraubenspindel, die die Platten während des Filtrierprozesses aneinanderdrückte, aufgedreht und das feste Material von den einzelnen zurückgeschobenen Platten bzw. ihren Fächern abgekratzt (Kammerpressen), oder es werden die Kuchen aus den Rahmen entfernt (Rahmenpressen). Als Material für Platten und Rahmen wird für schwefelalkalische Flüssigkeiten Eisen, für saure Flüssigkeiten Holz verwendet.

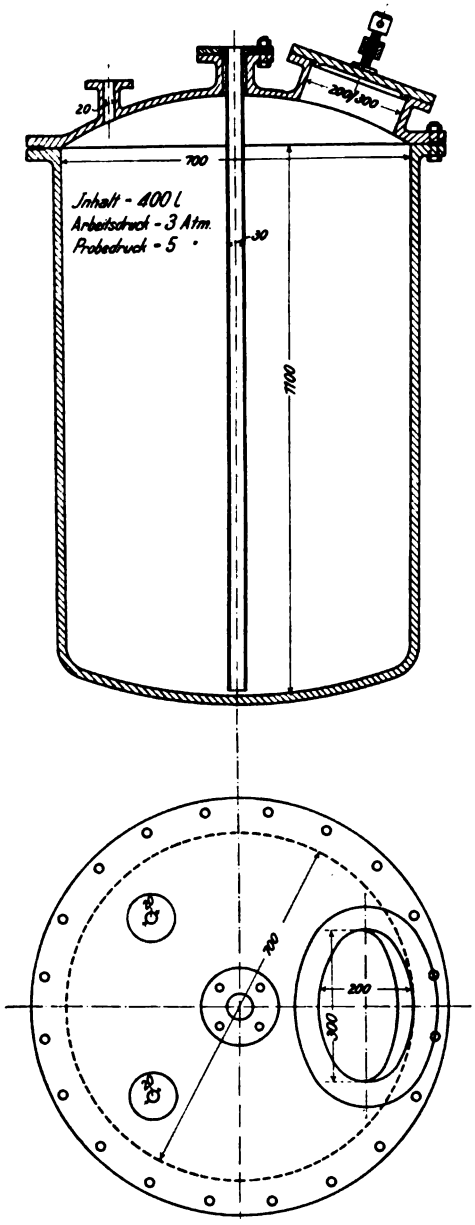


Fig. 9.

Die Sauger oder Vakuumfiltrierapparate (Fig. 8) bestehen aus einem Oberkasten, in den die zu filtrierende Flüssigkeit eingebracht wird, und aus dem vom Oberkasten durch die Filterschicht (Filz und Filtertuch auf durchlöchertem Boden) getrennten Unterkasten, in dem das Vakuum erzeugt wird. Der äußere Luftdruck drängt dabei die Flüssigkeit durch das Filtermaterial in den Unterkasten, während das Filtergut auf dem Filterzwischenboden liegen bleibt. Das Filtrat wird aus dem Unterkasten von Zeit zu Zeit abgelassen. Für gut filtrierende (z. B. mit Säuren aus ihren Lösungen gefällte) Schwefelfarbstoffe werden solche Nutschen zuweilen angewendet.

4. Montejus oder Druckfässer.

Aus der Filterpresse oder vom Zwischengefäß oder direkt aus dem Schmelzkessel gelangt je nach der Art der Aufarbeitung die verdünnte Farbstofflösung in ein mit Rühr-

werk versehenes großes eisernes oder hölzernes Gefäß von Büttenform, in dem die Ausfällung des Farbstoffes (mit Säure, Luft, Salz usw.) erfolgt. Die Bütte ist (abgesehen vom Dampfmantel) ähnlich ausgestattet wie ein Doppelkessel, also mit Druck- und Saugluftleitung, Ausdrückerohr, Abzug, Manometer usw. versehen; statt eines Heizmantels besitzt sie ein Einführungsrohr für Dampf, um so mit direktem Dampf ein Erwärmen oder Kochen der Flüssigkeit zu ermöglichen. Sie muß so konstruiert sein, daß sie dem Drucke der Preßluft oder, wenn die Flüssigkeit mit Dampf ausgedrückt werden soll, dem Dampfdruck standhält (Fig. 9). Auch hier ist ein sehr gut funktionierender Abzug sehr wesentlich, da besonders beim Ausfällen der Schwefelfarbstofflösung mit Säure kolossale Mengen Schwefelwasserstoff frei werden. Während des Ausfällens und beim folgenden Ausdrücken der Flüssigkeit in die Filterpresse wird gerührt, um ein Absetzen des Niederschlages und dadurch ein Verstopfen der Rohrleitungen zu verhindern.

5. Vorrichtungen zur Trocknung.

Man muß unterscheiden zwischen a) der mechanischen Trocknung einer Farbstoffpaste zu dem Zwecke, sie vom Wasser zu befreien und den Farbstoff in eine mahlfähige Form zu bringen, und b) Eintrocknung einer im Doppelkessel oder Ölkessel begonnenen Schmelze zu dem Zwecke, die Reaktion (Farbstoffbildung) zu beendigen. In ersterem Falle wird die Paste auf Bleche gestrichen und diese in Kammern eingebracht, die durch Abdampf, direkten Dampf oder heiße Luft auf die gewünschte Temperatur gebracht werden; der Wärmegrad richtet sich nach der Empfindlichkeit der Substanz gegen Hitze. Der leitende Gedanke bei dieser Trockenart ist der, daß durch Einführung gleicher Luftmengen von gleicher Temperatur Differenzen in der Trockenzeit der einzelnen tief- und hochstehenden Bleche vermieden werden (Fig. 10). Zu Beginn der Trocknung zirkuliert die Luft bei geschlossenen Schiebern *i* und *c* aus *f* tretend, erwärmt sich über geheizten Rippenrohren, steigt durch die Blechrohre *g* hoch, streicht über die Bleche, fällt in den Abzugkanal *h*, gelangt durch Schieber *k* wieder in *f* usw. Nach genügender Erwärmung des Trockengutes wird mittels des Ventilators weiter Luft zugeführt und zu Ende getrocknet. Einzelne Schwefelfarbstoffe neigen jedoch besonders während des Trockenprozesses zur Entzündung (siehe S. 220); es muß demnach von Fall zu Fall festgestellt werden, ob man im abgeschlossenen, nur mit Abzug versehenen Schrank oder unter Luftzufuhr trocknen kann. Die Luftzufuhr kann auch durch Druck- oder Saugwirkung erfolgen; erstere Methode ist vorzuziehen, da die eingedrückte Luft das Trockengut gleichmäßiger bestreicht. Trocknet man mittels Heizröhren, die in die Trockenkammer eingebaut sind, also durch strahlende Wärme, so ist es vorteilhaft, die Bleche öfter umzustellen, da naturgemäß der Inhalt der in der Nähe des Heizkörpers befindlichen Bleche schneller trocknet. Die Trockenapparate, bei denen das zu trocknende Material auf Transportbändern oder in Trommeln der heißen Luft entgegengeführt wird, kommen für Schwefelfarbstoffe weniger in Betracht; wohl aber trocknet man besonders empfindliche Schwefelfarb-

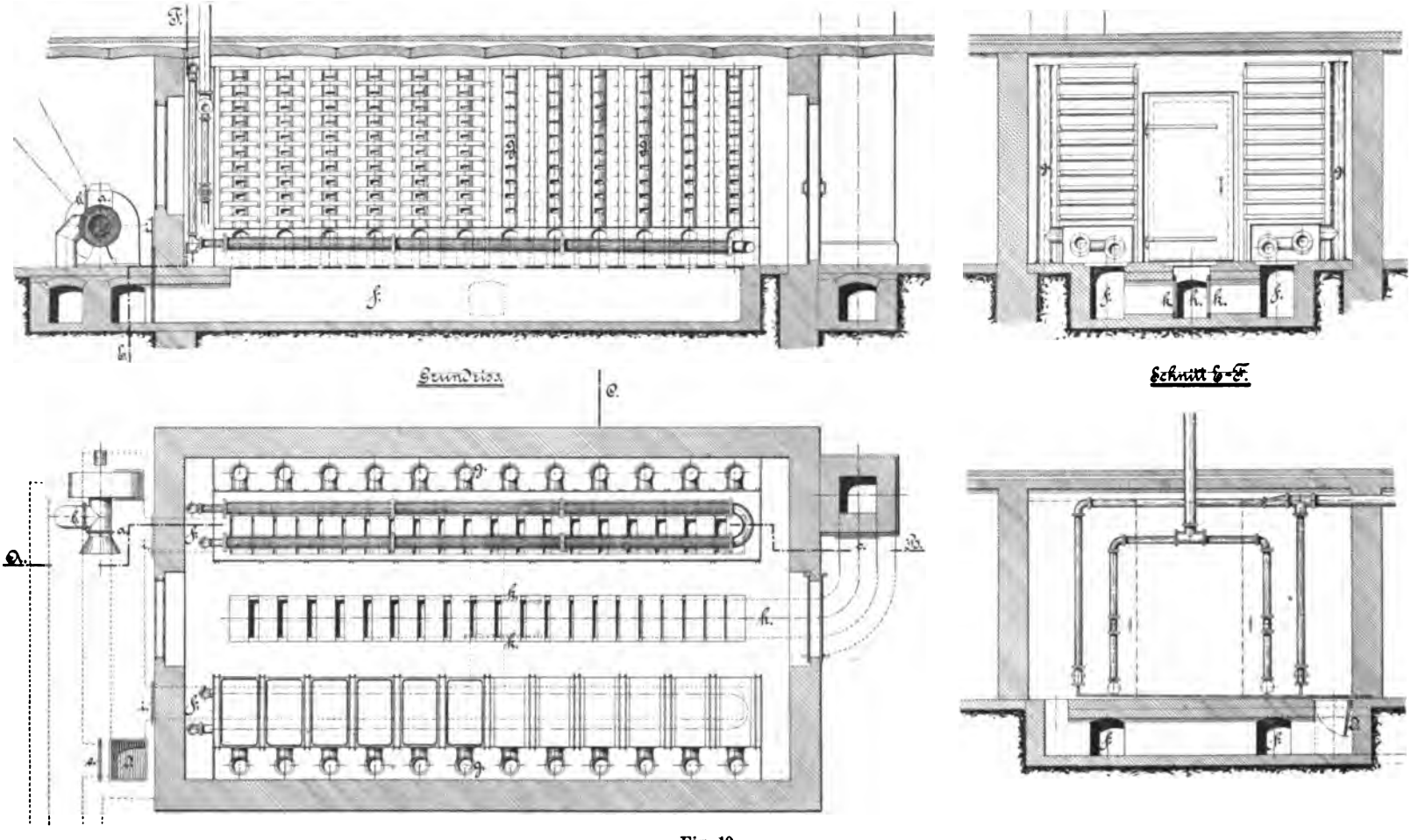


Fig. 10.

stoffe der Blaureihe im Vakuumtrockenschrank. Dieser besteht aus einem großen hermetisch verschließbaren eisernen Kasten, an den die Saugleitung einer Vakuumpumpe angeschlossen ist und in den die Bleche etagenförmig eingestellt werden. Die einzelnen Etagen bestehen aus dünnen Heizkörpern, die von Dampf oder warmem Wasser durchströmt werden. Bei starker Evakuierung erfolgt schon bei 20° eine lebhafte Verdunstung des Wassers; bei solcher Temperatur bleiben die Nuancen auch der empfindlichsten Schwefelfarbstoffe klar, die im gewöhnlichen Trockenschrank bei 80 bis 100° getrocknet, unter Umständen völlig zerstört würden.

b) Die chemische Trocknung. Manche Schwefelfarbstoffe bilden sich nicht bei der im Dampfdoppelkessel erreichbaren Temperatur und müssen daher im Ölkessel dargestellt werden; statt letztere zu verwenden schöpft man auch die im Doppelkessel begonnene Schmelze bei einer gewissen Konsistenz aus und bringt sie auf Blechen in Trockenschränke, die mit gespanntem oder überhitztem Dampf auf Innentemperaturen bis zu 150° geheizt werden können. Hier trocknen die Schmelzen, zuweilen unter neuerlicher Schwefelwasserstoffentwicklung völlig ein, und sind dann gemahlen direkt verwendbar, oder sie werden, um eine bessere, nicht hygroskopische Form zu erzielen, gelöst, filtriert und im Druckfaß ausgefällt. Oft entscheidet auch der Preis des Produktes über die Art, wie es in handelsfähige Form gebracht wird, da die Zahl der Operationen natürlich die Kosten des Farbstoffes erhöht.

Für noch höhere Temperaturen, bis zu 300°, wendet man Backöfen an, gemauerte Räume, in die die Bleche auf Wagen eingeführt werden. Die Heizung erfolgt durch sog. Perkinröhren, das sind eiserne, nach Füllung mit Wasser geschlossene Röhren, die mit einem Ende bzw. mit ihrer Biegung auf einer Seite in die direkte Feuerung ragen und ihrer ganzen Länge nach in den Ofen eingelagert sind. Die strahlende Wärme, die die Röhren aussenden, erzeugt Temperaturen bis zu 300°, die sich innerhalb 10 bis 20° recht gleichmäßig halten lassen. Das möglichst innig mit dem Schwefel oder sonstigem Schwefelungsmittel gemengte zu verschmelzende Material (oder die ausgeschöpfte Polysulfidschmelze) kommt, um das Überschäumen zu verhindern, in hochwandigen, kastenartigen Eisenblechen in den Ofen; die schmelzende Masse wird zuweilen bei geöffnetem Ofen durchgekrückt.

6. Mühlen.

Der getrocknete Farbstoff gelangt in die Mühle, um daselbst gemahlen und durch Mischen[1] mit anorganischen Salzen auf die entsprechende Farbstärke eingestellt zu werden[2] (siehe S. 259). Beim Mahlen von Schwefelfarbstoffen handelt es sich um das Zerkleinern klumpiger trockener Massen, die vordem feine Niederschläge darstellten; es kommen demnach nur Mahlmühlen

---

[1] Prof. *H. Fischer:* Mischen, Rühren, Kneten usw. Leipzig 1911, in vorliegender Sammlung.

[2] Siehe Das Mischen von Farbstoffen, F. P. 381 278.

keine Kollergänge u. dgl. in Betracht. Bezüglich der weiteren Beschreibung kann um so mehr auf die Spezialliteratur verwiesen werden, als es sich hier um Apparate allgemeiner Anwendbarkeit handelt, die nicht für Schwefelfarbstoffe einer Spezialisierung ihrer Konstruktion unterliegen. Im übrigen ist in vorliegender Sammlung[1] vor kurzem ein Spezialwerk „Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen" von Zivilingenieur *Karl Naske* erschienen, das alle einschlägigen Fragen behandelt.

II. Allgemeines über die Polysulfidschmelze.

a) Mengenverhältnisse und Art des Polysulfids, Ersatz des Schwefelnatriums.

Die erste Bedingung für das Gelingen der Schmelze ist die Löslichkeit bzw. Angreifbarkeit der Substanz unter den gewählten Bedingungen. Ausgangsmaterialien, die mit einem dem Pentasulfid entsprechenden Gemenge von Schwefelnatrium und Schwefel nicht gelöst werden und sich klumpig zusammenballen, ohne überhaupt angegriffen zu werden, lassen sich eventuell bei einem größeren Überschuß an Schwefelnatrium glatt verschmelzen. Man sollte annehmen, daß es das richtigste wäre, die Mengenverhältnisse an Schwefelnatrium und Schwefel in irgendeinem molekularen Verhältnis zur Substanz zu wählen. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß stets ein gewisser Überschuß des Lösungs- bzw. Schwefelungsmittels vorhanden sein muß. Da nun das Verhältnis von Schwefelnatrium zu Schwefel, also die Wahl des Polysulfids, stets der maßgebende Faktor für das Gelingen der Schmelze ist, so muß, falls zur Lösung einer Substanz eine größere Menge Schwefelnatrium nötig ist, auch die Schwefelmenge vergrößert werden. Zum Beispiel: Angenommen, eine Substanz würde pro Molekül zur Schwefelung 2 Atome Schwefel benötigen; bei einem Molekulargewicht der Substanz von z. B. 300 wären demnach 64 Teile Schwefel nötig. Wenn sich nun die Substanz nur dann löst, wenn man auf diese 300 Teile z. B. 480 Teile Schwefelnatrium nimmt, so hätte man einen Schmelzansatz von 480 Teilen Na_2S + 64 Teile S = 2 Na_2S_2. Von wenigen Ausnahmefällen abgesehen, genügt jedoch ein derartig niedrig geschwefeltes Polysulfid bei weitem nicht, um zu einem brauchbaren Schwefelfarbstoff zu führen; die Schwefelmenge muß demnach erhöht werden. Diese Abhängigkeit des Resultates von der Zusammensetzung des Polysulfides äußert sich auch in dem umgekehrten Falle, wenn zur Schwefelung mehr Schwefel nötig ist. In diesem Falle ist die zu verwendende Schwefelnatriummenge von den Bedingungen abhängig, unter denen sich Schwefel in Schwefelnatrium löst (siehe S. 191). Man muß demnach für 4 Atome Schwefel, um eine glatte Polysulfidlösung zu erzielen, mindesteus 1 Mol. Schwefelnatrium (krystallisiert) nehmen.

---

[1] Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, herausgeg. von Prof. *Ferd. Fischer*, Göttingen; Verlag O. Spamer, Leipzig 1911.

Besonders klar wird die Bedeutung, die die Wahl des richtigen Polysulfides auf Nuance und Form des entstehenden Farbstoffes zuweilen ausübt, durch folgenden Fall: m-Dinitrotoluol gibt, mit Na_2S_2 bis Na_2S_3 10 bis 15 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt, einen wasserlöslichen, rotbraun färbenden Schwefelfarbstoff, bei 10stündigem Erhitzen auf 230° mit $Na_2S_4 + S$ jedoch einen Farbstoff, der in Wasser unlöslich ist und aus schwefelnatriumhaltigem Bade orangebraun färbt[1]. Wesentlich ist auch bei der Immedialreinblaubildung ein Verhältnis von $Na_2S : S = 1 : 4$, und es werden von diesem Gemisch für 1 Teil Base 2 bis 3 Teile vorgeschrieben[2].

Wenn demnach eine Substanz geschwefelt werden soll, so wird man zunächst empirisch feststellen, welche Polysulfidzusammensetzung und ferner welche Polysulfidmengen die geeignetsten sind. Man verschmilzt demnach die Substanz z. B. in 5 Ansätzen mit:

$Na_2S_2 = 240$	Teile	$Na_2S +$	32	Teile	S,	d. i.	auf	100	Teile	$Na_2S = 13{,}3$	Teile	S;
$Na_2S_3 = 240$	„	$Na_2S +$	64	„	S,	„	„	100	„	$Na_2S = 26{,}6$	„	S;
$Na_2S_4 = 240$	„	$Na_2S +$	96	„	S,	„	„	100	„	$Na_2S = 39{,}9$	„	S;
$Na_2S_5 = 240$	„	$Na_2S +$	128	„	S,	„	„	100	„	$Na_2S = 53{,}2$	„	S;
$Na_2S_6 = 240$	„	$Na_2S +$	160	„	S,	„	„	100	„	$Na_2S = 66{,}5$	„	S.

Man hält bei den Schmelzen möglichst gleiche Bedingungen ein. Hat man aus dem Vergleiche der Färbungen erkannt, daß z. B. das Verhältnis Na_2S_4 das beste ist, so werden zunächst in einigen Versuchen die Schwefelmengen um das Verhältnis Na_2S_4 als Mittel nach oben und unten etwas verändert, so daß man 4 weitere Ansätze erhält: $Na_2S_{3,3}$; $Na_2S_{3,6}$; $Na_2S_{4,3}$; $Na_2S_{4,6}$. Schließlich wird in 4 Schlußversuchen festgestellt, ob pro Molekül Substanz 1, 2, 3 oder 4 $Na_2S_{4,x}$ das beste Schmelzresultat ergeben. (Ein Beispiel für außerordentlich geringe Polysulfidmengen ist die *Vidal*sche Diaminophenolschmelze; er verwendet für 1 Teil Substanz nur 1,63 Teile $Na_2S + 0{,}17$ Teile S; die Eigenschaften dieses Farbstoffes differieren aber auch erheblich von jenen der anderen Dinitro- bzw. Diaminophenolfarbstoffe.) Damit ist jedoch nicht gesagt, daß nur das auf solche Art gefundene Verhältnis zu verwendbaren Schwefelfarbstoffen führt; es ist im Gegenteil häufig der Fall, daß ein anderes Polysulfid oder andere Polysulfidmengen zu gedeckteren oder helleren Nuancen führen, die für manche Zwecke ebenso verwendbar sind. So geben z. B. 30 Teile des Kondensationsproduktes von Chlordinitrobenzol mit 1-Amino-3-chlor-6-phenol, mit 90 Teilen $Na_2S + 31$ Teilen S gekocht, einen violettschwarzen Farbstoff, der mit einer geringeren Menge desselben Polysulfides bräunlichröter wird[3]; ebenso geben 24 Teile Benzolazo-o-nitrophenol mit 8,5 Teilen S und 42 Teilen Na_2S ein blaues, mit 20 Teilen S in 42 Teilen Na_2S ein grünes Schwarz[4]. Deshalb findet sich in den meisten Patenten die Angabe: „Die Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen schwanken" und selten prägnante Vorschriften, z. B.: „. . . . es

[1] Anmeldung K. 23 049.
[2] D. R. P. 134 947.
[3] D. R. P. 121 462.
[4] D. R. P. 186 860.

müssen wenigstens 4 Atome Schwefel"[1] oder „es dürfen höchstens 2 Mol. Na_2S_4"[2] verwendet werden; oder „1,35 bis 1,5 Mol. Na_2S_4 pro Molekül Dinitrophenol"[3] oder „74,4 Na_2S + 90 S auf $^1/_2$ Mol. Dinitrophenolnatrium"[4] usw.; in letzterem Falle handelt es sich allerdings nicht um die Herstellung einer besonderen Nuance, sondern um die Erzielung einer besonderen, unlöslichen Form des Schwefelfarbstoffes.

Weitaus am häufigsten wird die Schwefelfarbstoffbildung mit einem Polysulfid vollzogen, dessen Mengenverhältnisse zwischen $Na_2S_{3,5}$ und $Na_2S_{4,5}$ schwanken. Die so häufig vorkommende Mischung: 1 Teil Substanz auf 5 Teile Na_2S und 2 Teile S ist das abgerundete Verhältnis Na_2S_4, Tetrasulfid (die richtigen Zahlen wären 4,8 Na_2S + 1,9 S), das, wie wir wissen (S. 192), das beständigste Polysulfid darstellt. Es wirkt auch weniger heftig reduzierend wie das einfache Sulfid[5]. Die Herabminderung des Schwefels im Polysulfid unter Na_2S_3 führt selten zu verwendbaren Schwefelfarbstoffen. In nicht viel mehr als 4 Fällen[6] wurde Na_2S_2 zur Polysulfidschmelze gewählt; es scheint auch, als würden zwei von diesen Schmelzen anormal verlaufen (siehe S. 183, die beiden Dinitrodiphenylaminsulfosäuren) und auch bei der dritten (D. R. P. 152 689) dürfte das Disulfid nur dazu dienen, die beiden Halogenatome des Dichlorindophenols gegen Sulfhydryl umzutauschen[7]. In einem vierten Falle[8] erhält man aus Halogenanthrachinonen mit nicht ganz Na_2S_2 keinen Schwefel- sondern einen Küpenfarbstoff. Ein Beispiel für eine Na_2S_3-Schmelze[9] ist jene aus dem nitrierten Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol und Aminoindazol.

Nach oben ist in der Verwendung schwefelreicher Polysulfide durch die begrenzte Löslichkeit des Schwefels in Schwefelnatrium eine Grenze gezogen; trotzdem werden Schmelzen auch mit Na_2S_6 oder Na_2S_7 angesetzt, da es den Anschein hat, als würde dieser dem Polysulfid mechanisch beigemengte Schwefel von Vorteil für die Farbstoffbildung sein[10], wenn auch die Löslichkeit der erhaltenen Schwefelfarbstoffe mit der Höhe des Schwefelgehaltes beträchtlich sinkt[11].

Es sind sogar Fälle bekannt, wo die Verwendung großer Schwefelmengen (entsprechend einem Polysulfid bis zu Na_2S_8) zu Schwefelfarbstoffen führt, die in Na_2S praktisch unlöslich sind und nur aus der Küpe gefärbt werden können. Solche Farbstoffe entstehen z. B. bei der entsprechenden Schwefelung der Indophenole aus Carbazol (siehe S. 160) und seinen Derivaten[12]

[1] Anmeldung St. 6281.
[2] Anmeldung K. 24 400.
[3] D. R. P. 208 377.
[4] D. R. P. 218 517.
[5] D. R. P. 123 569 und F. P. 236 405.
[6] D. R. P. 101 862, 105 058 und 152 689.
[7] D. R. P. 152 689.
[8] D. R. P. 204 772.
[9] D. R. P. 117 820.
[10] D. R. P. 167 769.
[11] Anmeldung K. 23 049.
[12] D. R. P. 235 836 und F. P. 427 900.

mit Nitrosophenol (Hydronblaumarken von Cassella) oder durch hohe Schwefelung der p-Dialkylamino-p-oxy-diphenylamine[1] und ihrer Thiosulfosäuren oder des Methylenvioletts[2].

Diese in neuester Zeit besonders bei Herstellung von Küpenfarbstoffen öfter angewendete Schmelzmodifikation dürfte noch größere Bedeutung erlangen, insbesondere da die erhaltenen Küpenfarbstoffe sich im Gegensatz zu den aus denselben Ausgangsmaterialien durch niedrigere Schwefelung erhaltenen Schwefelfarbstoffen durch hervorragende Echtheitseigenschaften auszeichnen.

Es ist zuweilen gleichgültig für die Nuance des Farbstoffes, ob man die Substanz zuerst mit Schwefel verschmilzt und nachträglich mit Schwefelnatrium oder Lauge behandelt oder beide Operationen vereinigt. Ferner genügt es in einigen wenigen Fällen (glatte Mischung oder Lösung vorausgesetzt), nur so viel Alkali oder Schwefelalkali zu verwenden, als zur Bildung der Leukoverbindung nötig ist, also das Natriumsalz einer Verbindung (z. B. des p-Amino-p-oxy-m-m′-Dichlordiphenylamins) zu verschmelzen[3]. Wie man sieht, ist der Schwefel das Wesentliche: das Alkali kann auf ein Mindestmaß heruntergesetzt werden, sinkt aber der Schwefelgehalt des Polysulfids bis Na_2S_2 oder schließlich auf Na_2S (siehe S. 234), so resultieren Farbstoffe, die sich in ihren Eigenschaften wesentlich von den normalen Schwefelfarbstoffen unterscheiden.

Statt des krystallisierten Schwefelnatriums ($Na_2S + 9\,H_2O$) findet auch wasserfreies (Na_2S) Anwendung, bei alkoholischen Schmelzen, oder wenn das Wasser aus der Reaktion zwar nicht völlig ausgeschlossen, aber doch wesentlich herabgemindert werden soll[4]; denn eine Schmelze, die z. B. mit 240 kg krystallisiertem Schwefelnatrium ohne Wasserzusatz angesetzt wird, enthält schon 162 l Wasser! Bei Verwendung von wasserfreiem (sog. konzentriertem) Schwefelnatrium und Schwefel entsprechen gleiche Gewichtsteile von beiden ungefähr dem Polysulfid Na_2S_4.

Ätznatron dient ebenfalls, allein[5] oder gemengt mit Schwefelnatrium[6], zuweilen als Ersatz für letzteres in der Polysulfidschmelze, oft, um die Löslichkeit zu erhöhen[7]. Dagegen ist die alte *Vidal*sche Methode des Verschmelzens mit Schwefel und Ammoniak[8] vollständig verlassen. Andere Alkalien (KOH) gelangen nicht zur Verwendung, Soda nur in vereinzelten Fällen[9] beim Verschmelzen ungesättigter Fettsäuren, auch bei manchen Farbstoffen der Gelbreihe, z. B. bei Immedialgelbolive; in manchen Fällen wieder wirkt Sodazusatz zur Schmelze direkt ungünstig[10].

---

[1] Anmeldung B. 60 985 veröffentlicht am 31. Juli 1911 und Zusatz B. 62 302 eingereicht am 11. März 1911.

[2] Anmeldung B. 60 984 veröffentlicht am 3. Aug. 1911.

[3] D. R. P. 178 088 und F. P. 332 560.

[4] D. R. P. 129 495.

[5] F. P. 313 773, D. R. P. 113 332.

[6] D. R. P. 134 704.

[7] D. R. P. 134 704, 141 970, 147 862, 108 496, 115 003.

[8] D. R. P. 91 719, 84 632, 107 729, 111 385; siehe auch *Willgerodt:* Ber. **20**, 2470.

[9] D. R. P. 114 529, 118 701. (Eine KOH-Schmelze siehe Nr. 492, S. 458.)

[10] D. R. P. 177 709.

b) Temperatur.

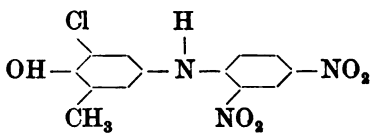
Die Temperaturen, bei denen sich Schwefelfarbstoffe bilden, schwanken in weiten Grenzen. Während manche Farbstoffe aus Indophenolen schon bei 94° entstehen[1] (die Base des Di-p-oxyphenyl-p-p'-diaminodiphenylamins[2] entwickelt mit Polysulfid schon bei 80° Schwefelwasserstoff und Aminotolyloxyphenylamin[3] bildet einen Schwefelfarbstoff schon in alkoholischer Lösung unterm Rückflußkühler), gibt es Schwefelfarbstoffe, die sich erst bei 300[4], 320[5], 330[6], 350[7] bis 450[8] und 500° (Öltemperatur[9]), ja sogar bei beginnender Rotglut[10] bilden. Die gebräuchlichsten Temperaturen für offene Polysulfidschmelzen liegen zwischen 150 und 200°, jene für Schwefelschmelzen bei 200 bis 250°.

Die genaue Bestimmung der Temperatur, bei der sich ein Schwefelfarbstoff am besten bildet, ist für den Ausfall der Schmelze von größter Bedeutung, besonders natürlich dann, wenn eine Substanz je nach der Schmelztemperatur Farbstoffe von verschiedenen Nuancen gibt. Erhitzt man z. B. m-Toluylendiamin mit Schwefel auf 190°, so muß man die Schmelze, um den gelben Farbstoff zu erhalten, nach 2 Stunden abbrechen[11], bei höherem Erhitzen auf 250° entsteht der Orangefarbstoff[12]; bei der Darstellung des letzteren kommt die Überschreitung der Temperatur oder der Schmelzdauer weniger in Betracht, da der eingetrocknete Thiokörper kaum mehr veränderlich ist. Im Gegensatz dazu scheint der gelbe Schwefelfarbstoff aus Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin gegen Temperaturüberschreitungen unempfindlich zu sein, da das Patent[13] ausdrücklich die Angabe macht, man könne die Temperatur variieren, ohne daß sich die Nuance verändert. Dem Wunsche, möglichst ein Endprodukt zu erzielen, ist das in den Patenten häufig angegebene Verfahren entsprungen, den trockenen Schwefelfarbstoff im Trockenschrank oder Backofen noch einige Stunden zu erhitzen; so wird z. B. der Farbstoff aus Mononitrobenzylsulfosäure bei 150 bis 200° gebildet, gepulvert und zur Erzielung des gelbbraunen Farbstoffes auf 220 bis 240° weitererhitzt[14]; ähnlich werden die Farbstoffe aus Dinitroanilin[15], aus peri-Naphthalinderivaten[16] usw. weiterbehandelt.

---

[1] D. R. P. 161 665.
[2] D. R. P. 153 130.
[3] D. R. P. 199 963.
[4] D. R. P. 190 695.
[5] D. R. P. 97 285.
[6] D. R. P. 118 701.
[7] D. R. P. 129 495, 198 049.
[8] Ö. P. 2336.
[9] D. R. P. 161 516.
[10] *Kopp:* Ber. **7**, 1746.
[11] D. R. P. 139 430.
[12] D. R. P. 152 595.
[13] D. R. P. 146 916.
[14] D. R. P. 135 636.
[15] D. R. P. 102 530.
[16] D. R. P. 113 195, 113 332 usw.

Im allgemeinen gilt die Regel, daß eher die Mengenverhältnisse in weiteren Grenzen schwanken können, als die Temperaturen[1]. Besonders die blauen Schwefelfarbstoffe, wie z. B. Immedialreinblau, werden durch relativ geringe Temperaturerhöhungen leicht durch nebenher gebildeten schwarzen Farbstoff verunreinigt[2]. Die Schwierigkeit, die Temperatur zu bestimmen, bei der sich ein gewünschter Farbstoff am besten bildet, wächst bei der Übertragung der im kleinen ausgearbeiteten Versuche in den Betrieb. Während man sicher sein kann, mit den im Laboratorium festgestellten Mengenverhältnissen auch in der Fabrikation dieselben Resultate zu erzielen, sind die im kleinen Versuch erhaltenen Temperaturen nur in beschränktem Maße auf große Verhältnisse übertragbar, da die hierfür in Betracht kommenden Arbeitsbedingungen in beiden Fällen völlig andere sind: Die Wasserverdunstung ist im großen eisernen Gefäß mit mechanischem Rührwerk eine andere als im kleinen Glas- oder Eisengefäß, und darum ist auch die Stabilität der Temperatur im Innern der Schmelze beim kleinen Versuch niemals in dem Maße zu erzielen, wie im Doppelkessel. Ebenso dauert das Anheizen im Betriebe länger und vor allem die Aufarbeitung: die Versuchsschmelze ist in wenigen Minuten gelöst oder ausgeschöpft, während diese Verrichtungen im großen Maßstabe immerhin einige Zeit dauern, innerhalb der die Schmelze „arbeiten" und sich verändern kann. Die im kleinen Versuch erhaltenen Temperaturen erfahren demnach im großen meist recht erhebliche Veränderungen und müssen, wenn es sich außerdem noch um Zwischenfarbstoffe handelt, ebenso wie die Schmelzdauer neu bestimmt werden. Ein besonders instruktiver Fall, wie die Nuance durch geringe Temperaturveränderungen wechselt, bietet die Polysulfidschmelze des p-Aminodinitrodiphenylamins (aus Chlordinitrobenzol und p-Phenylendiamin[3]). Es entsteht bei 130 bis 150° nach 2stündigem Erhitzen ein blauer Schwefelfarbstoff. Erhitzt man jedoch nach Beendigung der ersten Reaktion dauernd weiter auf 160 bis 165° (also nur 10° höher), so erhält man einen dunkel- bis schwarzblauen Farbstoff; erhitzt man aber auch nur eine Stunde auf 170 bis 180°, so erhält man nach Aufarbeitung der Schmelze, je nach Dauer des Erhitzens, einen blau- bis grünschwarzen Farbstoff; bleibt die Temperatur längere Zeit stabil bei 180°, oder erhitzt man nur um ein weniges höher, so kann unter spontaner Erhitzung auf 240° ein olive färbender Schwefelfarbstoff entstehen. Ähnliche Verhältnisse liegen bei dem Farbstoff aus Dinitrophenylchloroxytolylamin



vor: unter 125°, am besten bei 105 bis 110° bildet sich ein blauer[4], über 125° ein schwarzer Schwefelfarbstoff.

[1] D. R. P. 101 541.
[2] D. R. P. 136 188.
[3] D. R. P. 144 119; siehe auch 105 632 und 134 704.
[4] F. P. 344 274; siehe auch D. R. P. 109 352 und F. P. 336 630.

Im allgemeinen gilt: daß mit Steigerung der Temperatur die Farbtöne dunkler werden; gelbe Töne werden brauner[1], blaue verändern sich, wie schon bei Besprechung der *Vidal*schen Untersuchungen (S. 67) geschildert wurde, in Schwarz, rote werden trüber; doch beobachtet man häufig in dem Maße, als sich der Farbstoff durch die Schwefelung bei höherer Temperatur einem Endprodukt nähert, eine Zunahme der Echtheit[2]. Indophenole sollen zur Erzielung klarer blauer Farbstoffe in alkalischer Lösung nicht über 140° verschmolzen werden. Doch sind die trüberen Blau aus anderen Diphenylaminderivaten weniger empfindlich; so erhält man z. B. aus Diaminooxydiphenylamin[3] bei 160 bis 200° einen blauen Farbstoff (wobei allerdings noch andere Ursachen mitspielen); mit Schwefel allein erzielt man aus Indophenolen auch bei 170 bis 200° noch blaue Farbstoffe, beispielsweise aus dem Oxydationsprodukt von o-Toluidin und p-Aminophenol[4]. Ganz analog geben Phenazinderivate bei niederen Temperaturen (z. B. unterm Rückflußkühler[5]) rote bis violette Schwefelfarbstoffe, während aus Aminophenazin und seinen Sulfosäuren[6] nach den Patentangaben durch Eintrocknen schwarze Farbstoffe entstehen.

Zuweilen zeigt die Schmelze bei Erreichung gewisser Temperaturen besondere Erscheinungen: Verfärbung, Entwicklung von Schwefelwasserstoff[7] oder von Ammoniak[8] (siehe *Vidal*, S. 67), wenn man z. B. 1 : 8-Aminonaphthol bei 200° verschmilzt und das gemahlene Produkt dann noch auf 240° erhitzt; oder es tritt beim Weitererhitzen abermalige Verflüssigung der Schmelze ein[9]. Besonders bemerkenswert ist jedoch der Schmelzvorgang beim Erhitzen von Aminooxydiphenylamin mit Polysulfid[10]: ab 160° entweicht 3 Stunden hindurch ununterbrochen Schwefelwasserstoff, bei 180° beginnt jedoch plötzliche Ammoniakentwicklung. (Siehe auch die *Ris*schen Versuche: p-Aminophenol + Oxyazo- oder Aminoazobenzol in der Schwefelschmelze[11].)

c) Die Schmelzdauer.

Schmelzdauer und Schmelztemperatur sind insofern voneinander abhängig, als in vielen Fällen dieselben Farbstoffe erzielt werden, wenn man (innerhalb normaler Grenzen) eine Schmelze kurze Zeit auf höhere Temperatur oder längere Zeit auf niedrigere Temperatur erhitzt. Aus Aminodinitrodiphenylamin z. B. entsteht, wie wir oben gesehen haben[12] bei etwa 150° nach 2stündigem Erhitzen ein blauer, bei dauerndem Weitererhitzen auf

---

[1] D. R. P. 152 595, 139 429, 166 864.
[2] D. R. P. 171 177.
[3] A. P. 657 768.
[4] E. P. 12 879/03 dazu E. P. 58/02; siehe aber D. R. P. 199 963.
[5] Zum Beisp. D. R. P. 181 125.
[6] Anmeldung A. 6872 und D. R. P. 120 561.
[7] D. R. P. 128 855, 109 352.
[8] D. R. P. 113 334.
[9] D. R. P. 105 058.
[10] D. R. P. 116 337.
[11] D. R. P. 122 850.
[12] D. R. P. 144 119.

160 bis 165° ein schwarzblauer, bei 1stündigem Erhitzen auf 170 bis 180° jedoch sofort der blau- bis grünschwarze Farbstoff. In einem Zusatzpatent[1] findet sich nun die Angabe, daß man dasselbe Resultat erhält, wenn man mit der Temperatur bis auf 135° heruntergeht; doch muß man dann zur Erzielung des blauen Farbstoffes 8 bis 10 Stunden, des schwarzen 15 bis 20 Stunden erhitzen. Am Rückflußkühler, also bei 115 bis 120° erhält man den blauen Farbstoff nach 20, den schwarzen nach 36 bis 48 Stunden. In der Blau-, Schwarz- und Rotreihe gilt ziemlich allgemein die Regel, daß die Farbtöne um so reiner und kräftiger (zuweilen auch echter[2]) werden, bei je niedrigerer Temperatur und demnach bei je länger währendem Schmelzprozeß der betreffende Farbstoff entsteht; ebenso wurde beobachtet, daß die in langer Schmelze entstehenden Schwefelfarbstoffe in Pulverform eine charakteristische Eigenfarbe besitzen, was bei den Produkten der kurz und höher geheizten Schmelzen nicht der Fall ist. Natürlich ist immer vorausgesetzt, daß sich der Farbstoff bei niederer Temperatur überhaupt bildet. Wenn man die Schwefelfarbstoffpatente in chronologischer Reihenfolge anordnet, kann man genau verfolgen, daß in dem Maße, als man genauere Kenntnis von dem Wesen des Schmelzvorganges erhielt, die Dauer der Schmelze verlängert wurde. Farbstoffe, die früher im Kessel in wenigen Stunden fertiggestellt wurden, werden heute in 24-, 36- und 48stündiger Dauer, zuweilen[3] sogar durch 4 bis 5tägiges Kochen unterm Rückflußkühler gebildet. So dauert z. B. die Dinitrophenolschwarzbildung unter Druck bei 150° $4^1/_2$ Stunden, bei 130° 9 Stunden[4] und beim Kochen unterm Rückflußkühler 25 Stunden[5]. — Man beobachtet ferner häufig, daß bei längerem Erhitzen und fixierter Temperatur die Nuancen eine Veränderung erleiden, und zwar meistens nach Rot. Gelbe Farbstoffe werden bei längerer Dauer der Schmelze orange bis braun[6], der violettschwarze Schwefelfarbstoff aus Dinitrooxy-m-chlordiphenylamin, der durch 24stündiges Erhitzen am Rückflußkühler entsteht[7], wird, je länger die Kochung dauert, immer violetter; ähnlich verhalten sich die Produkte aus Chlordinitrobenzol mit Salicylsäurederivaten[8] u. a.[9]; doch liegen diese letzteren Fälle nicht so klar, da es sich um Schmelzen handelt, die eingetrocknet werden, so daß auch die Temperatur eine Rolle spielen kann.

Zuweilen finden sich in den Patenten präzise Angaben über die Schmelzdauer, z. B.[10]: „... in 30 Minuten ist die Schmelztemperatur auf 130° zu bringen"; doch ist das mäßige Überschreiten der Zeit selten von so ungünstigen Folgen für den Farbton begleitet, wie das Überschreiten der Temperatur.

[1] D. R. P. 147 635.
[2] Siehe die bezügliche Angabe im D. R. P. 147 635.
[3] F. P. 387 188.
[4] D. R. P. 208 377.
[5] D. R. P. 127 835.
[6] D. R. P. 139 430 und 152 595.
[7] D. R. P. 121 462.
[8] D. R. P. 129 684.
[9] D. R. P. 109 353.
[10] D. R. P. 208 377.

Auch das Patentamt begnügt sich mit allgemein gehaltenen Angaben, wie z. B.: „Die Schmelze wird 1 bis 2 Stunden auf 180° und 3 bis 4 Stunden auf 240° erhitzt“[1]; der Farbstoff bildet sich jedenfalls unter diesen Bedingungen. Sache der genaueren Betriebsausarbeitung ist es, wie die Schmelztemperatur, so auch die Schmelzdauer, die jeweils zum besten Resultat führt, zu bestimmen.

Eigentümlich ist die schnelle Bildung von Schwefelfarbstoffen auf der Faser[2]: mit denselben Ingredienzien, wie sie zum Schmelzansatz Verwendung finden, z. B. mit Nitrooxydiphenylamin, Pentasulfid und Lauge, wird die Faser geklotzt, dann 1 Stunde gedämpft, worauf das Gewebe mit dem entsprechenden Schwefelfarbstoff gefärbt erscheint; offenbar bewirkt die Konzentration der Substanzen, die große Oberfläche und die durch den Dämpfprozeß hervorgerufene schnelle Entfernung des Schwefelwasserstoffs die abgekürzte Farbstoffbildung.

Vor Beschreibung des Ganges einer Polysulfidschmelze muß noch auf das Verhalten der Nitroverbindungen in der Schmelze hingewiesen werden. Schwefelnatrium reduziert, wie bekannt, Nitroverbindungen zu Aminen. Man kann z. B. Dinitrooxydiphenylamin mit Schwefelnatrium glatt zu Nitroamino- und zu Diaminooxydiphenylamin reduzieren. Man erhält letzteres z. B., wenn man in eine Lösung von 100 Teilen Schwefelnatrium, 25 Teilen Schwefel und 20 Teilen Wasser bei 80° 20 Teile reines Dinitrooxydiphenylamin einträgt; nach $^1/_2$ bis 1stündigem Erhitzen auf etwa 120° scheiden sich weiße Krystalle aus, die mit Salzwasser gewaschen, völlig reines Diaminodiphenylamin darstellen[3]. Bei der Reduktion einer Nitrogruppe wird ein großer Teil des Schwefelnatriums durch Oxydation in indifferente Salze, Na_2SO_3, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$ usw. verwandelt und derart der Reaktion entzogen. Daraus ergibt sich, daß mit der Zahl der Nitrogruppen die Schwefelnatriummenge erhöht werden muß, und wir sehen auch, daß z. B. die Schmelze des Trinitrotoluols[4] mit 80 Teilen Na_2S + 30 Teilen Schwefel auf 10 Teile Substanz ausgeführt wird (das Mittel ist 30 bis 50 Teile Schwefelnatrium auf 10 Teile mono- oder dinitrierter Substanz); ebenso ist der Schmelzansatz auch für Tetranitrotetraalkylbenzidin[5]: 80 Teile Na_2S + 20 Teile S auf 10 Teile Substanz. Man müßte nun annehmen, daß die Polynitroverbindung in der Schmelze zunächst vollständig reduziert wird, so daß man dasselbe Resultat ausgehend von der schon vorher dargestellten Polyaminoverbindung erhielte. Dies ist jedoch keineswegs immer der Fall. Wird in obigem Beispiel der Darstellung des Diaminooxydiphenylamins nicht Polysulfid, sondern Schwefelnatrium zur Reduktion genommen, oder arbeitet man in verdünnteren Lösungen, so wird nur eine, und zwar die in Ortho-

[1] D. R. P. 113 516.
[2] D. R. P. 158 328.
[3] *H. Erdmann:* Annalen **362**, 152.
[4] D. R. P. 121 122.
[5] D. R. P. 131 874.

stellung zum Diphenylaminstickstoff befindliche Nitrogruppe des Dinitrokörpers reduziert und man erhält Nitroaminodiphenylamin; dies vermag unter dem Einfluß der Polysulfidschmelze natürlich ganz andere Kondensationen einzugehen, als die Diaminoverbindung. Dadurch wird folgender Fall verständlich: Aminooxydiphenylaminsulfosäure gibt bei 160 bis 200° einen blauen Farbstoff[1], Nitrooxydiphenylaminsulfosäure liefert schon bei 130 bis 140° einen schwarzen Farbstoff[2]. Die Ursache ist weder die verschiedene Temperatur, da sonst umgekehrt bei 140° Blau und bei 160° Schwarz entstehen müßte, auch nicht die Zusammensetzung des Polysulfidgemenges, denn wenn auch die Mengen verschieden sind, kommt in beiden Fällen doch Na_2S_4 zur Anwendung; die Ursache ist vielmehr darin zu suchen, daß die Aminoverbindung in der Schmelze sofort mit Hilfe der Aminogruppe Kondensationen eingeht, während die Nitroverbindung zunächst geschwefelt, später erst reduziert wird, und nunmehr vielleicht, aber dann in ganz anderem Sinne, wie die Aminoverbindung, kondensiert wird. Der aus letzterer resultierende blaue Farbstoff geht bei höherem Erhitzen ebenfalls in einen schwarzen über, man besitzt jedoch außer den färberischen Eigenschaften kein Mittel, um die beiden schwarzen Farbstoffe auf ihre Identität zu prüfen. Völlig analog dürfte die Dinitrophenolschmelze sich so vollziehen, daß zuerst o-Amino-p-nitrophenol entsteht, das zunächst geschwefelt wird und mittels der einen Aminogruppe Kondensationen eingeht. Würden beide Nitrogruppen gleichzeitig reduziert, so wäre[3] zunächst ein blauer Farbstoff zu erwarten, und es müßten vor allem die Schwefelfarbstoffe aus Diamino- und Dinitrophenol, aus o-Amino-p-nitro- und p-Amino-o-nitrophenol identisch sein. Dies ist nun nicht einmal färberisch[4] der Fall, wie aus den Tabellen S. 376 (siehe auch S. 72) ersichtlich ist, Auch beim Verschmelzen von p-Nitranilin[5] dürfte sich die Farbstoffbildung zu den dunkelgrünen Farbstoffen früher vollziehen als die Reduktion zum p-Phenylendiamin, da letzteres unter den im Patent angegebenen Schmelzbedingungen kaum einen Schwefelfarbstoff gibt (es sublimiert zum größten Teil weg). Außerdem gibt die geringe Menge des immerhin so gebildeten p-Phenylendiaminfarbstoffes nachoxydiert blauschwarze bis schwarze Töne, während der Nitranilinfarbstoff grün wird[6].

Aus Vorstehendem erklärt es sich, daß es häufig nicht gleichgültig ist, ob man die Nitroverbindung, wie es zuweilen geschieht, zuerst mit Schwefelnatrium reduziert und dann den Schwefel einträgt, oder ob man sie gleich in der Polysulfidschmelze verschmilzt. So gibt z. B. Dinitranilin in der letzteren einen schwarzen Farbstoff[7], wird es jedoch vorher mit Schwefelnatrium allein oder unter Zusatz geringer Schwefelmengen bei 160 bis 170° (oder

---

[1] D. R. P. 109 352.
[2] D. R. P. 114 265.
[3] D. R. P. 117 921.
[4] F. P. 347 278.
[5] D. R. P. 128 081.
[6] Siehe auch *Böttcher* und *Petersen:* Annalen **166**, 150 und *Römer:* Ber. **16**, 263.
[7] D. R. P. 102 530.

auch bei niedrigeren Temperaturen[1]) reduziert und dann unter Hinzufügen von Schwefel verschmolzen, so resultiert ein brauner Farbstoff[2]. Ob es sich bei dieser Vorbehandlung mit Schwefelnatrium um reine Reduktionsvorgänge handelt, ist zweifelhaft, da Dinitrooxydiphenylamin, mit Lauge vorbehandelt, ebenfalls zu einem braunen Schwefelfarbstoff führt[3], ebenso wie man durch Behandlung von Nitroso-o-kresol mit einer zur Reduktion unzureichenden Schwefelnatriummenge zunächst zu einem braunen Farbstoff gelangt, der nach Hinzufügen von Schwefel bei weiterem Erhitzen in einen schwarzen übergeht[4] (S. 234).

d) Der Verlauf einer Polysulfidschmelze im offenen Gefäß (Immedialschwarz[5]).

Im Doppelkessel (Fassungsraum 1000 l) werden zunächst 375 kg Schwefelnatrium und 150 kg Schwefel unter Hinzufügen von 100 l Wasser gelöst[9], indem Dampf aufgestellt und nach Schmelzen des Schwefelnatriums der Rührer in Bewegung gesetzt wird. Die Mengen von Na_2S und S entsprechen dem Polysulfid Na_2S_4. Dieses bildet sich ohne Schwierigkeit, d. h. der Schwefel löst sich glatt auf und man kann sicher sein, bei 110 bis 115° Innentemperatur keinen ungelösten Schwefel mehr vorzufinden. Es ist jedoch immerhin besser, sich durch Ausschöpfen einer Probe zu überzeugen, ob nicht noch ungelöster Schwefel vorhanden ist, da dieser besonders bei Schmelzen, die nur niedrige Temperaturen erfordern, während der Schmelze selbst häufig nicht mehr angegriffen wird und sich dem Farbstoff schließlich klumpig oder in fein verteiltem Zustande beimischt. Ist völlige Lösung eingetreten, so kann mit dem langsamen Eintragen der Substanz begonnen werden. Die Reduktion des Dinitrooxydiphenylamins, das in feuchtem, leicht angreifbarem Zustande zur Verwendung gelangt, beginnt schon bei 115 bis 120° und muß genau beobachtet werden, da bei zu raschem Eintragen die durch die kalte Paste abgekühlte Schmelze zunächst gar nicht reagiert, um dann plötzlich, wenn das aufgespeicherte unangegriffene Material sich auf Reaktionstemperatur erwärmt hat, unter heftigem Schäumen in Reaktion zu treten. Wenn die Substanz eingetragen ist, schäumt die Schmelze zunächst noch kleinblasig, bis sämtliches Wasser verdampft ist. Durch das fortgesetzte Rühren wird sie homogen und wirft große Blasen, die durch den entweichenden Schwefelwasserstoff gebildet werden. Schließlich kommt die Schmelze in ruhigen Fluß, wird bei 130° zähe, und kann in diesem Zustande auf Bleche ausgeschöpft werden; die Beendigung der Farbstoffbildung erfolgt dann im Trockenschrank bei 140 bis 150°, bis die Kuchen trocken und pulverisierbar sind. Je nach dem gewünschten Produkt wird der Farbstoff nun entweder direkt gemahlen oder durch Umlösen und Ausfällen gereinigt (siehe Reinigung). Mit mehr

[1] D. R. P. 139 807.
[2] D. R. P. 138 858.
[3] D. R. P. 112 484.
[4] D. R. P. 197 165; siehe auch Anmeldung C. 10 095.
[5] D. R. P. 103 861.

oder weniger Modifikationen werden alle Polysulfidschmelzen so ausgeführt; die Bildungstemperatur des betreffenden Farbstoffes entscheidet die Art der Aufarbeitung durch Herauslösen der Schmelze aus dem Kessel oder Ausschöpfen und Eintrocknen im Trockenschrank oder Backofen.

Allgemein gilt, daß die Schmelze so lange gerührt werden muß, als man noch Ausgangsmaterial nachweisen kann; dann erst kann aufgearbeitet bzw. zum Eintrocknungsprozeß geschritten werden. Die Feststellung, ob das Ausgangsmaterial völlig verschwunden ist, muß stets erfolgen, da es in unangegriffenem Zustande während des Eintrocknungsprozesses zu unerwünschten, die Nuance des Farbstoffes trübenden Nebenreaktionen führen oder überhaupt den Farbstoff völlig verändern kann. Die Methoden dieser Feststellung sind naturgemäß bei jedem Ausgangsmaterial andere; sie erstrecken sich auf Reaktionen des Ausgangsmateriales selbst und auf jene der primär aus ihm entstehenden Umwandlungs- oder Reduktionsprodukte. Diese Methoden müssen schnell und einfach, auch im Fabrikationsraum, auszuführen sein — vorteilhaft sucht man Farbenreaktionen —, da sich, wie im Kapitel Temperatur geschildert wurde, oft in kleinen Zeitabschnitten wesentliche Veränderungen innerhalb der Schmelze vollziehen können. So zeigen z. B. Dinitrokörper in alkalischem Wasser eine charakteristische Rotbraunfärbung, die häufig neben der Farbe des Schwefelfarbstoffes deutlich erkennbar ist; Diaminodiphenylamine lassen sich in alkalischer Lösung durch ihre leichte Oxydierbarkeit zu blauen Indokörpern nachweisen. Oft kann man mit besonders gutem Erfolg das Ausgangsmaterial aus einer Schmelzprobe mit heißem Alkohol extrahieren, in dem der gebildete Farbstoff fast immer unlöslich ist; gießt man die alkoholische Lösung auf Filtrierpapier, so läßt sich leicht am gefärbten Auslauf oder besonders durch Tüpfelreaktionen erkennen, ob noch Ausgangsmaterial vorhanden ist. Manchmal kann es allerdings vorkommen, daß im Auslauf ein farbloser Rand überhaupt nicht zu erhalten ist, wenn sich nämlich auch die Zersetzungsprodukte in Alkohol lösen[1]. Letztere ziehen häufig mit dem Farbstoff auf die Baumwolle auf und trüben so den Farbton. Das ist wohl die Hauptursache, warum man für klare Nuancen die direkte Schmelze kaum mehr anwendet und es vorzieht, den Farbstoff in der Rückflußkühlerschmelze in längerer Zeit zu bilden. Eine weitere Reaktion, besonders auf Leukoindophenole, läßt sich leicht dadurch ausführen, daß man eine Probe der Schmelze mit Salzsäure auskocht, wobei der Schwefelfarbstoff ungelöst bleibt, die Base aber in Lösung geht und sich im Auslauf auf Filtrierpapier durch Oxydationsmittel leicht an ihrem Übergang in das gefärbte Indophenol erkennen läßt. Ausgangsmaterialien mit Aminogruppen lassen sich ebenfalls durch Extrahieren mit Salzsäure der Schmelzprobe entziehen; durch Diazotieren und Kuppeln mit einer Azofarbstoffkomponente läßt sich der Gehalt der Schmelze an Ausgangsmaterial leicht feststellen. In Ausnahmefällen[2], wenn nämlich auch der Schwefelfarbstoff noch diazotierbare Aminogruppen enthält, kann diese Methode zu

[1] Siehe Angaben im D. R. P. 113 418.
[2] D. R. P. 127 676.

Täuschungen Anlaß geben; doch kommt dieser Fall selten vor. Manche einfachen Azine lösen sich in Lauge gelb, in Säure rot; durch Auskochen mit Säure und Betupfen des Auslaufes auf Filtrierpapier mit Lauge lassen sich an der Gelbfärbung noch sehr geringe Mengen unveränderten Azines erkennen. Zuweilen, insbesondere bei Schmelzen mit Schwefel allein, ist die Feststellung, ob das Ausgangsmaterial verschwunden ist, schwieriger. In solchen Fällen muß man sich eben damit helfen, daß man sich bei der Schmelze mit peinlichster Genauigkeit an alle die Bedingungen hält, die bei den Versuchsschmelzen als die richtigen empirisch gefunden wurden. Der Patentnehmer veröffentlicht natürlich solche auf mühsamem langwierigen Wege gefundenen Daten nicht, sondern macht allgemeinere Angaben, wie z. B.: „.... bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung" oder „bis eine weitere Farbstoffzunahme nicht mehr zu bemerken ist", oder er gibt eine Vorschrift an, nach der sich der Farbstoff eben noch bildet, die aber technisch nicht verwertbar ist.

Das schließliche Eintrocknen der Farbstoffe bei höherer Temperatur im Trockenschrank oder Backofen zur Erzielung eines möglichst einheitlichen Endproduktes war besonders in den Anfängen der Schwefelfarbstoffindustrie oft von lästigen Nebenerscheinungen begleitet. Die Farbstoffe entzündeten sich nämlich häufig während dieses chemischen Eintrocknungsprozesses und wurden zuweilen völlig zerstört. Oft jedoch bemerkte man beim Öffnen des Schrankes nur flache, über den Blechen schwebende blaue Flammen, die gleich wieder erloschen, ohne den Farbstoff zu verderben. Ob es sich hier um Entzündung von feinverteiltem Schwefel oder von Schwefelwasserstoff, oder ob es sich um Oxydationsvorgänge (siehe S. 33) handelte[1], ist nicht aufgeklärt (auch fertige, in Fässern gelagerte Schwefelfarbstoffe neigen manchmal zur Selbstentzündung, siehe S. 253); jedenfalls ist dieser Übelstand in neuerer Zeit durch die verbesserten Verfahren fast völlig behoben worden.

III. Die Schwefelschmelze.

Die ursprüngliche Art der Herstellung von Schwefelfarbstoffen war die alkalische Cachou-de-Laval-Schmelze, und auch heute entsteht die weitaus größere Zahl aller Schwefelfarbstoffe durch Erhitzen der Substanz mit Schwefel bei Gegenwart von Alkalien (Polysulfide). Die Schmelze mit Schwefel allein wurde schon von *Vidal*[2] ausgeführt; das Verfahren fand aber erst dann allgemeine Anwendung, als es sich zeigte, daß die Schwefelschmelze nicht nur die alkalische Schmelze häufig ersetzen kann, sondern daß sie unter Umständen, besonders beim Verschmelzen gewisser Basen, zu vollständig anderen Resultaten führt. Die Schwefelschmelze ist auf die Herstellung der gelben, sich vom Thiazol ableitenden Farbstoffe fast ausschließlich beschränkt geblieben[3];

[1] Siehe *Berthelot:* Compt. rend. **1885**, 1326 und *Hodgkinson:* Chem. News **1890**, 95.
[2] D. R. P. 82 748, 85 330.
[3] Siehe D. R. P. 168 516, Phenosafraninon.

Thiazinabkömmlinge, also blaue und schwarze Schwefelfarbstoffe werden durch die direkte Schwefelschmelze nur ganz ausnahmsweise erhalten, wenn man von den Tetraphentrithiazinen *Vidals*[1] absieht. Als Beispiele für die Herstellung blauer bis schwarzer Schwefelfarbstoffe mit Schwefel allein nennen wir jene aus Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin[2], Dioxydiphenylamin[3], Diaminophenol[4], aus dem Indophenol p-Phenylendiamin mit α-Naphthol[5] und wenige andere[6].

Die Schwefelschmelze wird dann angewendet, wenn die Alkaliempfindlichkeit der Substanz — und bei höherer Temperatur sind alle Basen, besonders jene vom Typ des Toluylendiamins gegen Alkali empfindlich — ein Verschmelzen mit Polysulfid nicht gestattet und letztere Schmelzart daher zu weniger wertvollen Farbstoffen führt, oder wenn die Substanz in Alkalien unlöslich ist und sich in der Polysulfidschmelze klumpig zusammenballt, ohne in gewünschtem Sinne angegriffen zu werden; auch hier sind es vorzugsweise Aminokörper, die sich so verhalten.

In fast allen Fällen führt die Schwefelschmelze zunächst zu unlöslichen Thiokörpern, die entweder noch während der Schmelze oder nachträglich durch Behandeln mit Alkalien oder Schwefelalkalien in lösliche Farbstoffe übergeführt werden müssen. Dies empfiehlt sich auch dann, wenn das Produkt der direkten Schwefelschmelze schon als Farbstoff verwendbar ist[7], da sich auch solche Farbstoffe selten ohne Rückstand lösen.

Die Ausführung der Schwefelschmelze im großen erfolgt entweder in hochheizbaren Ölkesseln (früher wurden Kessel mit direkter Feuerung angewendet) oder wegen des lästigen Ausschöpfens der heißen, immer noch Schwefelwasserstoff entwickelnden Schmelze, im Backofen (siehe S. 207). Die erste Entwicklung von Schwefelwasserstoff verläuft oft schon bei niederer Temperatur außerordentlich stürmisch[8], besonders wenn die Schmelzpunkte von Substanz und Schwefel nahe beieinander liegen, so daß beim Arbeiten im Ölkessel nur ein sehr gutes Rührwerk, beim Schmelzen im Backofen die Anwendung hochwandiger Bleche und öfteres Durchkrücken der anfangs leicht beweglichen dünnflüssigen Schmelze ein Überschäumen verhütet. Im weitern Verlauf wird die Schmelze zäher und färbt sich dunkler; man heizt nun weiter, bis die gewünschte Farbstoffnuance nach den durch die Ausarbeitung gegebenen Daten erreicht ist. Meistens entstehen, wie schon erwähnt, bei niedrigerer Temperatur und kürzerer Schmelzdauer gelbstichige, bei höherer Temperatur und längerer Schmelzdauer bis zum völligen Eintrocknen der Schmelze rotstichige Farbstoffe. Auch größere Schwefelmengen führen in der Thiazol-

[1] D. R. P. 99 039, 103 301, 111 385; siehe auch *Bernthsens* oft zitierte Methylenblau-Arbeiten.

[2] D. R. P. 167 769.

[3] D. R. P. 149 637.

[4] D. R. P. 117 921.

[5] D. R. P. 131 999.

[6] F. P. 332 560, *Sandoz.*

[7] D. R. P. 146 916 und die folgenden (siehe Patentübersicht).

[8] D. R. P. 144 762.

reihe zuweilen zu röteren, geringere zu grünstichigen Farbstoffen[1]. — Der gemahlene Thiokörper wird dann, um ihn in lösliche Form überzuführen[2], mit konzentrierten Laugen von Ätz- oder Schwefelalkalien erhitzt. Die alkalische Lösung wird dann verdünnt, filtriert und meistens mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Häufig ist der entstandene Schwefelfarbstoff in den konzentrierten Alkalilösungen unlöslich, so daß man meinen könnte, der Thiokörper wäre überhaupt nicht angegriffen; das Verdünnen einer Probe mit Wasser zeigt aber den fortschreitenden Verlauf der „Aufschließung" des unlöslichen Thiokörpers. Länger als nötig soll mit den starken alkalischen Laugen nicht erhitzt werden, da sonst leicht Trübungen der Nuance eintreten können.

In erster Linie werden basische Körper, Amine des Benzols, Toluols und Naphthalins mit Schwefel allein verschmolzen (siehe Gruppe Ib und Harnstoffe), doch können auch Körper mit Nitrogruppen auf diese Art in Schwefelfarbstoffe übergeführt werden. Chlordinitrobenzol und Schwefel wirken beim Erhitzen explosionsartig aufeinander ein. Es gelingt aber, die Reaktion auch mit Dinitrokörpern gefahrlos zu Ende zu führen, wenn man sie mit Basen, z. B. im Kern substituierten oder nichtsubstituierten Diaminen und Schwefel verschmilzt[3]. Ebenso lassen sich chemisch weniger wirksame Körper, wie z. B. acetylierte Dinitrobenzidine[4], vor allem aber die reaktionsträgen Mononitroverbindungen: Nitrodiacet-p-phenylendiamin[5], Nitroäthenyl-o-phenylendiamin bzw. Azimidonitrobenzol, Anhydrobasen von Nitrooxydiphenylamin[6], Gemenge von Resorcin mit Nitrobenzolen und Nitronaphthalinen[7] oder Gemenge von Toluidinen mit p-Nitranilin[8] durch Verschmelzen mit Schwefel allein in Farbstoffe überführen. Nitrokörper, die auch nur eine Nitrogruppe besitzen, deren Reaktionsfähigkeit nicht durch die gleichzeitige Anwesenheit von basischen Gruppen abgeschwächt ist (z. B. Nitronaphthalin im Gegensatz zu Nitrotoluidin) werden jedoch der Einwirkung von Schwefel bei höheren Temperaturen besser im größeren Versuchsmaßstabe nicht ausgesetzt[9].

Die wichtigsten, durch Verschmelzen mit Schwefel allein erhaltenen gelben und braunen Schwefelfarbstoffe sind im Kapitel „Benzidinzusatz" (S. 240) zusammengestellt, im übrigen sei auf die Patentauszüge verwiesen, in denen sich die Angabe, ob der Schwefelfarbstoff mit Polysulfiden oder mit Schwefel allein gebildet ist, bei jedem einzelnen Patent vorfindet.

Zuweilen wurden die Alkaliverbindungen der Substanzen mit Schwefel allein verschmolzen, z. B. Dioxynaphthalinmono- und disulfosaures Natrium[10]

---

[1] D. R. P. 145 762.
[2] D. R. P. 141 576 und Anmeldung K. 24 649.
[3] D. R. P. 201 835, 201 836, 208 805.
[4] D. R. P. 82 748.
[5] D. R. P. 146 916 und Zusätze; auch 121 463 und 157 862.
[6] D. R. P. 175 829.
[7] D. R. P. 170 132.
[8] D. R. P. 209 039.
[9] D. R. P. 48 802.
[10] D. R. P. 113 332.

oder das Indophenol p-p′-Diaminodiphenylamin und Phenolnatrium[1]. In diesen Fällen handelt es sich ohne Zweifel um Schmelzen bei Gegenwart von Alkali; bei der geringen Kenntnis, die wir vom Mechanismus der Schmelze besitzen, ist es jedoch schwer zu entscheiden, ob die Wirkung einer Polysulfid- oder einer Schwefelschmelze erzielt wird. Der Angriff des Schwefels auf eine OH-Gruppe dürfte jedenfalls in anderem Sinne erfolgen, als der auf eine ONa-Gruppe. Dies scheint auch daraus hervorzugehen, daß aus p-Amino-m-methyl-p′-oxydiphenylamin mit Schwefel allein ein in kaltem Bade färbender, in kalten, wässerigen Alkalien blau löslicher Farbstoff entsteht[2], während die Alkalisalze von p-Amino-p′-oxydiphenylaminen oder deren Homologen mit Schwefel allein erhitzt[3] zu Farbstoffen führen, die aus kaltem Bade kaum aufziehen, die sich demnach in ihren Eigenschaften den normalen Schwefelfarbstoffen nähern. Die französische Vorschrift verlangt Temperaturen von 190 bis 200°, jene des deutschen Patentes 140 bis 142° zur Farbstoffbildung. Da nun niedrige Schwefelungen im allgemeinen zu Farbstoffen führen, die auch in der Kälte aufziehen, so scheint es, da hier das Gegenteil der Fall ist, als würde die Anwesenheit der geringen Alkalimengen eine intensivere, zu heiß aufziehenden Farbstoffen führende Schwefelung verursachen. Allerdings bringt die französische Vorschrift nur ein Beispiel der Farbstoffschmelze mit Zusatz von Chromsalzen, doch geht aus dem Wortlaute „.... le procédé de production d'un colorant soufré etc..... consistant à chauffer la p-oxy-p′-amino-m′-methyldiphénylamine avec du soufre, avec ou sans addition d'oxyde de chrome hydraté etc.....“ hervor, daß Schmelzen ohne Chromzusatz dieselben Resultate ergeben. Der Schwefel wirkt eben nicht nur schwefeleinführend, sondern auch kondensierend (siehe S. 18), wie aus der Dehydrothiotoluidin- und Primulinbildung und aus seinem Verhalten gegenüber Gemengen in der Schmelze hervorgeht[4]. Es ist demnach verständlich, daß Ausgangsmaterialien mit unbesetzten OH-Gruppen anders kondensiert werden, als solche mit ONa-Gruppen. Über die synthetisierende Rolle des Schwefels siehe den allgemeinen Teil (S. 15ff.) und vgl. z. B. die Bildung des Thiochinophthalons[5]; über seine reduzierende und aufspaltende Wirkung in der Schmelze siehe Azofarbstoffe (S. 174).

IV. Die Rückflußkühlerschmelze.

Die Herstellung von Schwefelfarbstoffen unterm Rückflußkühler entsprang dem Bedürfnis, die Produkte stets in gleichmäßiger Form und Nuance zu erhalten, da die offene Kesselschmelze, wie wir gesehen haben, in den in der Fabrikation aufeinanderfolgenden Partien stets kleine Differenzen im Farbton der erhaltenen Farbstoffe ergibt. Die Vorzüge der Rückflußkühler-

[1] D. R. P. 178 088.
[2] F. P. 332 560.
[3] D. R. P. 178 089.
[4] D. R. P. 122 826, 125 135, 128 361 usw.
[5] D. R. P. 189 943.

schmelze gegenüber der offenen Kesselschmelze sind der Hauptsache nach folgende: 1. Jede Überhitzung der Schmelze ist dadurch, daß die Reaktion in einem bis zum Schluß der Farbstoffbildung leicht beweglichen flüssigen Medium erfolgt, ausgeschlossen; dadurch wird Trübung der Nuance verhindert. 2. Die Temperatur bleibt, wenn sie einmal fixiert ist, bis zum Schluß der Schmelze konstant, da die Konzentration der Schmelze durch das zurückfließende Lösungsmittel stets dieselbe bleibt. 3. Die gleichzeitige Bildung schwarzer neben den blauen Schwefelfarbstoffen und die umständliche Trennung beider (siehe Reinigung) wird völlig vermieden, da man genau die Temperatur und Konzentration einhalten kann, bei der sich jene noch nicht bilden. 4. Die fertigen Schwefelfarbstoffe befinden sich in dem Lösungsmittel stets als Leukoverbindungen, die sich leicht lösen lassen, und aus deren filtrierter Lösung die Farbstoffe in völlig reinem Zustande ausgefällt werden können. Demnach ist 5. die Aufarbeitung der Schmelze wesentlich vereinfacht, da sie nach ihrer Fertigstellung nur mehr verdünnt und aus dem Kessel durch eine kleine Filterpresse direkt in das Druckfaß gedrückt wird, um daselbst ausgefällt zu werden. Die Rückflußkühlerschmelzen sind nicht nur auf kochende wässerige Schmelzen beschränkt, sondern sie sind auch bei relativ starker Konzentration der Schmelze anwendbar, da die letzten Wasserreste lange Zeit zurückgehalten werden. Man kann so auch bei höheren Temperaturen, z. B. bei 125 bis 135°, Schwefelfarbstoffe bilden; dies Temperaturen genügen bei länger währender Schmelze auch für Schwefelfarbstoffe, die sonst in kürzerer Schmelzdauer bei 160 bis 170° dargestellt werden müssen.

Die Resultate sind schon nach Form und äußerem Ansehen wesentlich günstiger. Schwefelfarbstoffe, die auf diese Weise entstanden sind, stellen in trockenem Zustande eigengefärbte dunkelblaue oder violette Pulver vor und machen den Eindruck einheitlicher Produkte.

Man verwendet für die Rückflußkühlerschmelze dieselben Apparate wie zur Ausführung der offenen Polysulfidschmelze im Doppelkessel; man braucht nur einen Rückflußkühler anzubringen, der nach Erzielung der gewünschten Temperatur der Schmelze bei geschlossenem nicht verschraubtem Mannlochdeckel in Tätigkeit gesetzt wird; der Abzug am Kessel muß selbstverständlich durch den Rückflußkühler gehen, d. h. an dessen oberem Ende angeschlossen sein. Ein Notbehelf als Ersatz des Rückflußkühlers ist es, in den Kessel einen dünnen Strahl Wasser, dessen Stärke nach der Wasserverdunstung durch den Abzug geregelt wird, zufließen zu lassen[1]. Die Schmelze kann man, wenn die Reduktion vorüber und die Zufuhr des Heizdampfes geregelt ist, sich selbst überlassen; es genügt, wenn während der 24- bis 36stündigen Dauer (siehe S. 215) zuweilen die Temperatur nachgesehen wird; eine Regulierung ist meistens nur beim Schichtwechsel nötig, wenn der Dampfverbrauch in dem Röhrensystem, an das der Kessel angeschlossen ist, sich ändert, so daß mehr oder weniger Heizdampf zuströmt.

[1] D. R. P. 134 947.

Das Anwendungsgebiet der Rückflußkühlerschmelze ist allerdings einigermaßen beschränkt durch die relativ geringe erreichbare Temperatur. Es ist wohl sicher, daß man, von den fast pyrogen entstehenden Farbstoffen abgesehen, fast alle Schwefelfarbstoffe unterm Rückflußkühler bilden könnte; doch ergibt sich schließlich eine Grenze in der Dauer der Schmelze, die bei rationeller Arbeit nicht überschritten werden darf. Allgemein eignen sich vor allem die Indophenole und ihre Leukoverbindungen für diese Schmelzart, ebenso die Azine[1], und von beiden Körperklassen besonders die komplizierteren Polyoxy-, Aminooxy- und Polyaminoderivate mit mehreren, besonders halogenhaltigen[2] Seitenketten, während die einfacheren Körper oft höhere Temperaturen erfordern. Auch mehrere schwarze Schwefelfarbstoffe werden am Rückflußkühler gebildet, z. B. jene aus folgenden Ausgangsmaterialien:

D. R. P. 116 791: Pikraminsäure,
D. R. P. 144 765: Chinonoximdinitrophenyläther,
D. R. P. 148 280: Toluchinonoximäther,
D. R. P. 158 927: Dinitrosalicylsäure,
D. R. P. 205 882: Nitroso-o-kresol,
D. R. P. 121 462: Dinitro-o′-oxy-m′-chlordiphenylamin,
D. R. P. 128 725: Dinitro-p′-oxy-m′-chlordiphenylamin,
D. R. P. 218 517:
Anmeldung Sch. 26 652
D. R. P. 127 835
D. R. P. 127 312
} Dinitrophenol u. a.

Die erste wichtige Rückflußkühlerschmelze, die zu einem schwarzen Schwefelfarbstoff führte, wurde von der *A.-G. für Anilinfabrikation Berlin*[3] mit Dinitrophenol ausgeführt. Das so dargestellte Dinitrophenolschwarz unterschied sich so vorteilhaft von den anderen schwarzen Schwefelfarbstoffen, insbesondere von dem *Vidal*schen aus Dinitrophenol[4], daß sich die Methode bald allgemein einführte.

Wie groß die nur durch das Schmelzverfahren bedingten Unterschiede der erhaltenen Farbstoffe sind, geht daraus hervor, daß die zahlreichen Indokörper, die zum ersten Male von der *Gesellschaft für chem. Industrie Basel* bei Temperaturen von 140 bis schließlich 160° verschmolzen wurden[5], sämtlich zu blaugrünen, blauschwarzen, schwarzgrünen bis tiefschwarzen Farbstoffen führten, während dieselben Ausgangsmaterialien, später in der Rückflußkühlerschmelze verarbeitet, die wertvollen blauen Schwefelfarbstoffe ergaben, deren Klarheit und Leuchtkraft nach keiner andern Methode (von der alkoholischen Schmelze abgesehen) erzielt werden kann.

---

[1] D. R. P. 177 493, 179 960, 179 961 usw.

[2] D. R. P. 161 665; der Farbstoff bildet sich schon ab 94°, die beste Temperatur ist 105°.

[3] D. R. P. 127 835; siehe auch 117 921, die Bildung eines Leukothionolins aus Diaminophenol mit Polysulfid unterm Rückflußkühler.

[4] D. R. P. 98 437. Vgl. auch die beiden D. R. P. 113 515 und 121 462.

[5] D. R. P. 132 212 von 1898. Siehe auch D. R. P. 131 999.

V. Die alkoholische Schmelze.

Die Leichtigkeit, mit der manche Körper Schwefel aufnehmen und in Schwefelfarbstoffe übergehen, ermöglicht es in manchen Fällen, die Schmelze in alkoholischer Lösung, demnach schon bei einer Temperatur von etwa 80° auszuführen. So ist der Schwefelfarbstoff aus 9 Teilen p-Aminotolylphenylamin[1], 18 Teilen Na_2S und 9,6 Teilen S durch 36stündiges Kochen der Lösung in 40 Teilen Alkohol erhaltbar. Schwefel löst sich in Alkohol bei Gegenwart von Schwefelnatrium glatt bis zum Tetrasulfid Na_2S_4 auf; man verwendet, wenn es nicht auf absoluten Wasserausschluß ankommt, krystallisiertes Schwefelnatrium und kocht mit der entsprechenden Menge Schwefel und Spiritus; soll kein Wasser vorhanden sein, so stellt man zunächst durch Eintrocknen von Schwefelnatrium und Schwefel im Verhältnis 1 : 3 oder 4 das feste Polysulfid dar und löst dieses in 96proz. Alkohol[2]. Schließlich kann man auch von konzentriertem (krystallwasserfreiem) Schwefelnatrium ausgehen.

Die alkoholische Schmelzmethode ist geradezu unentbehrlich, wenn es sich um Ausgangsmaterialien handelt, die in anderen Lösungsmitteln auch während des Schmelzprozesses nicht in Lösung gehen, sondern sich zusammenballen. So geben z. B. verschiedene Indophenole, die Naphthylamin als Komponente[3] enthalten, nur in alkoholischer Lösung blaue Farbstoffe; in wässeriger Lösung bzw. in der Schmelze müßten diese Ausgangsmaterialien viel höher erhitzt werden, so daß keine blauen Farbstoffe mehr entständen.

Die Apparatur ist dieselbe wie bei der Rückflußkühlerschmelze. Nach Beendigung der Schmelze (Verschwinden des Ausgangsmateriales) arbeitet man in der Weise auf, daß man den Spiritus abdestilliert (bei sehr empfindlichen Schwefelfarbstoffen zweckmäßig im Vakuum) und das hinterbliebene Gemenge von Farbstoff und anorganischen Salzen in bekannter Weise trennt, z. B. durch Lösen in Wasser, Filtrieren und Ausblasen des Filtrates mit Luft. Man kann auch den Rückstand mit calcinierter Soda oder Glaubersalz verführen[4]; die anfangs schmierige Masse wird fest und kann direkt Verwendung finden. Zuweilen ist es nötig, die alkoholische Farbstofflösung vor dem Abdestillieren zu filtrieren; in diesem Falle bedient man sich eigens konstruierter Filterpressen, die vollständig (oder deren Ablaufkanäle) abgedeckt sind.

Die Vorzüge der alkoholischen Schmelze sind folgende: 1. Die Farbstoffbildung vollzieht sich bei niedriger Temperatur und führt daher, allerdings natürlich nur in den verhältnismäßig wenigen Fällen, wo sie bei solchen Temperaturen überhaupt stattfindet, zu außerordentlich reinen Produkten. Denn: 2. die niedere Temperatur verhindert nahezu vollständig die unerwünschten Nebenschwefelungen zersetzter oder dem Ausgangsmaterial beigemengter Körper. 3. Die Reinheit und konzentrierte Form, in der

[1] D. R. P. 199 963.
[2] D. R. P. 150 553, verwendet festes Na_2S_5.
[3] D. R. P. 181 987.
[4] D. R. P. 140 963.

man die Farbstoffe erhält, geht so weit, daß diese oft krystallisiert sind, und daß ihre 5proz. Färbungen zuweilen schon überfärbt erscheinen. 4. Die erzielten Farbtöne sind häufig völlig andere als jene der Schwefelfarbstoffe, die man aus demselben Ausgangsmaterial nach anderen Methoden erhält; so gibt z. B. das Indophenol aus Nitrosokresol und o-Tolylglycin[1] in der wässerigen Rückflußkühlerschmelze einen blauen, in der Glycerinschmelze einen tiefblauen und in der alkoholischen Schmelze einen grünblauen Schwefelfarbstoff.

Die Nachteile dieser Schwefelungsmethode sind jedoch ebenfalls so zahlreich, daß sie, abgesehen von der an und für sich seltenen Anwendbarkeit, kaum mehr in dieser Form zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen dient. Die Patentschriften enthalten daher die Angabe, daß das betreffende Ausgangsmaterial auch in alkoholischer Lösung unterm Rückflußkühler schwefelbar sei, häufig nur, um Umgehungen zu verhüten. Das Arbeiten mit Alkohol erfordert im Großbetriebe eigene Fabriksräume, kostspielige Anlagen zur Sicherung gegen Feuersgefahr und zur Wiedergewinnung des Alkohols in der entsprechenden Konzentration; nicht unwesentlich ist auch die lange Dauer der Schmelzen. So erfordert z. B. die Bildung des schönen violetten Farbstoffes aus dem Indophenol p-Aminophenol + p-Xylenol[2] in wässeriger Lösung am Rückflußkühler 12 bis 16 Stunden, in alkoholischer Lösung jedoch 2 bis 3 Tage, die des Farbstoffes aus dem Indophenol p-Aminodiphenylamin + Phenolen[3] in gewöhnlicher Polysulfidschmelze 2 bis 3 Stunden, in alkoholischer Lösung 24 Stunden[4]. Schließlich äußern die bei so niedrigen Temperaturen erhaltenen Schwefelfarbstoffe häufig ihre Natur als Zwischenprodukte in recht mangelhaften Echtheiten.

Um die Temperatur zu erhöhen und dadurch die Intensität der Schwefelung zu steigern, versuchte man statt des Äthylalkohols den Amylalkohol (Siedep. 137°) zu verwenden[5]. Es wurden tatsächlich günstige Resultate erzielt, ähnlich wie mit Äthylalkohol unter Druck. Aus 10 Teilen Dimethylaminooxydiphenylamin, 70 Teilen Amylalkohol, 10 Teilen konzentriertem Schwefelnatrium und 10 Teilen Schwefel erhielt man durch 4- bis 5stündiges Kochen am Rückflußkühler den Farbstoff als schwarzes, samtglänzendes Pulver von denselben Eigenschaften wie das mittels Äthylalkohol unter Druck gebildete Produkt. Das Verfahren konnte sich nicht einbürgern, da, abgesehen von den beträchtlichen Mehrkosten[6] des Amylalkohols, seine komplizierte Wiedergewinnung und der lästige, anhaftende Geruch die Verwendung dieses Lösungsmittels im Großbetriebe ausschließt. — Auch Anilin, Naphthalin und andere möglichst indifferente organische Lösungsmittel wurden zur Ver-

[1] F. P. 350 077.
[2] D. R. P. 191 863.
[3] D. R. P. 150 553.
[4] Siehe auch F. P. 308 557; über eine zu einem Küpenfarbstoff führende Alkoholschmelze aus Halogen-Anthrachinonen siehe D. R. P. 204 772.
[5] F. P. 298 075.
[6] Im Vergleich zu unversteuertem Äthylalkohol.

wendung für die Schmelze versucht; doch bieten diese Verfahren keine Vorteile; denn diese Lösungsmittel sind ebenfalls brennbar, schließen Nebenreaktionen nicht aus und man erzielt mit ihrer Hilfe so hohe Temperaturen, daß es zur Erreichung desselben Zieles genügend einfachere Wege gibt.

Aus diesen Gründen werden alkoholische Schmelzen bei weitem häufiger im geschlossenen Gefäß unter Druck ausgeführt.

VI. Die Schmelze unter Druck.

1. Die alkoholische Schmelze.

Die alkoholische Druckschmelze besitzt gegenüber der im offenen Gefäß viele Vorteile: Die Schwefelung ist vor allem eine intensivere, obwohl die Farbstoffbildung bei relativ niedriger Temperatur erfolgt. Sie vereinigt demnach die Vorzüge der offenen Polysulfidschmelze mit jenen der alkoholischen Schmelze: Beschleunigung der Farbstoffbildung mit großer Reinheit der Produkte. Allerdings gibt die alkoholische Druckschmelze wie keine andere Methode Anlaß zu Nebenreaktionen; vor allem tritt oft unter dem Einfluß des Alkohols bei Gegenwart von Alkali Äthylierung ein (siehe S. 86), so daß häufig Farbstoffe entstehen, die sich durch Echtheits- und sonstige Eigenschaften von den aus gleichem Ausgangsmaterial gebildeten völlig unterscheiden. Es lassen sich jedoch durch Wahl geeigneter Bedingungen diese Nebenreaktionen zum größten Teil vermeiden: z. B. durch Anwendung von niedrigen Temperaturen und dadurch bedingtem geringen Druck. Anwendbar ist diese im Autoklaven (Fig. 3, S. 200) auszuführende Schmelze auf sämtliche Ausgangsmaterialien, die durch Reduktion in Leukoverbindungen überzugehen vermögen, also auf Indophenole, ihre Diphenylaminbasen und die durch Reduktion in letztere übergehenden Leukoverbindungen. Die bei dieser Schmelzart aus genannten Körpern in der alkalisch-alkoholischen Lösung entstandenen Schwefelfarbstoff-Leukoverbindungen zeigen eine eigentümliche Erscheinung: Bei ihrer Aufarbeitung, meist schon während des Waschens mit Spiritus oxydieren sie sich unter spontaner nicht unerheblicher Temperatursteigerung (bis auf 35 bis 45°) zu den Farbstoffen. Diese Autoxydation, die durch Waschen mit oxydierenden Substanzen (Wasserstoffsuperoxyd, Alkalipersulfat oder -superoxyd) oder durch Nachbehandlung mit ozonisierter Luft, lufthaltigem Wasserdampf oder mit stark lufthaltigem Wasser unterstützt werden kann[1], ist von wesentlichem Vorteil für die Nuance. Die auftretende Erwärmung der Pulver ist bei solcher künstlicher Nachbehandlung naturgemäß noch größer, und die Oxydation verläuft unter Entwicklung von Acetaldehyddämpfen.

Zum ersten Male angewendet wurde diese Schmelzart seitens der *Gesellschaft für chem. Industrie Basel*[2] auf Oxydinitrodiphenylamin (Ausgangsmaterial für Immedialschwarz[3]), auf sein partiell reduziertes Nitroamino-

[1] D. R. P. 137 784.
[2] D. R. P. 132 424, übertragen auf *Cassella*.
[3] D. R. P. 103 861.

produkt, auf das Indophenol aus p-Aminophenol und m-Toluylendiamin[1] usw. (Vorschriften siehe Patentauszüge Nr. 173, 174). Die Farbstoffbildung beginnt schon bei 110°, von der sonst so heftig einsetzenden Reaktion (Reduktion der Dinitroverbindung) ist am Manometer nichts zu bemerken; der Druck steigt stetig, um bei 135 bis 140° die Höhe von 8 bis 10 Atm. zu erreichen und nunmehr konstant zu bleiben. Nach Öffnen des erkalteten Druckgefäßes wird der Farbstoff abgesaugt und nach obengeschilderter Oxydation als dunkelblaues, metallisch glänzendes, krystallinisches Pulver von außerordentlicher Färbekraft erhalten. Auch sonst differieren die Eigenschaften der auf diesem Wege erhaltenen Farbstoffe von jenen der in der offenen Polysulfidschmelze entstandenen, sehr wesentlich. (Siehe die den Originalpatenten beigegebenen Tabellen.)

2. Die wässerige Druckschmelze.

Die häufiger als die alkoholische angewendete wässerige Druckschmelze hat außer dem schon genannten Vorteil der intensiveren Schwefelung bei niederer Temperatur auch noch andere Vorzüge vor der offenen Polysulfidschmelze: Vor allem wird das Polysulfid bei richtiger Dosierung bis zum völligen Verbrauch ausgenützt, da es nicht durch Oxydation und Nebenreaktionen zerstört wird; ferner kann man häufig viele weitere Aufarbeitungsoperationen, wie Lösen des Farbstoffes, Fällen mit Säure oder Luft, sparen, weil der Farbstoff in hoch konzentrierter leicht filtrierbarer Form, frei von mechanisch beigemengtem Schwefel und Polysulfid erhalten wird. So kann man z. B. aus einem Gemenge von 80 Teilen Dinitrophenolnatrium, 140 Teilen Na_2S, 56 Teilen S und 30 Teilen Wasser durch 9stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 130° bei 1,5 bis 2 Atm. Druck den Farbstoff als schwarzes, direkt filtrierbares und nach dem Waschen und Trocknen ohne weiteres verwendbares Pulver von großer Reinheit erhalten[2]. Der besseren Einwirkung und Ausnutzung der schwefelnden Agentien ist es auch zuzuschreiben, daß beim Verschmelzen von Dioxynaphthalin unter Druck die Ausbeuten besser werden[3]. Durch genaue Dosierung der Materialien wird aber weiterhin die Schwefelwasserstoffentwicklung stark beschränkt. Die zahlreichen Vorteile, die die Druckschmelze bietet, würden es eigentlich rechtfertigen, wenn sie öfter Anwendung fände. Die Ursache dieser seltenen Anwendung liegt darin, daß man in der Technik nicht gerne mit Autoklaven arbeitet, wenn es nicht unbedingt nötig ist. Denn das Beschicken der Druckgefäße, das Verschrauben und Anheizen, die längere Zeit in Anspruch nehmende Abkühlung der meist eingemauerten oder in Öl stehenden Autoklaven, ihr relativ geringer Fassungsraum, das Lösen der Verschraubungen und zahlreiche sonstige Verrichtungen nehmen viel Zeit und Bedienung in Anspruch, so daß im Druckgefäß hergestellte Schwefelfarbstoffe (die ja nicht nur alle guten Eigenschaften besitzen,

[1] D. R. P. 132 212.
[2] D. R. P. 208 377; vgl. 218 517.
[3] D. R. P. 91 719; siehe auch Anmeldung A. 12 163 und 12 502.

sondern auch billig sein sollen) sich nur dann günstig kalkulieren lassen, wenn es sich um hervorragende konkurrenzlose Produkte handelt. Lediglich um physikalische Eigenschaften eines Farbstoffes zu verbessern, den man seinen färberischen Eigenschaften nach auch auf andere Weise erhalten kann, wird man nie die zeitraubende und in gewisser Hinsicht nicht ungefährliche Druckschmelze anwenden.

Dies gilt auch für jene Schwefelfarbstoffe, die bei höherer Temperatur und dementsprechend höherem Druck dargestellt werden, um mit denselben Ausgangsmaterialien andere Produkte zu erhalten, als in der offenen Polysulfidschmelze entstehen[1]. Oxydinitrodiphenylamin gibt so bei 150 bis 200° einen in konzentrierter Schwefelsäure nur schwer löslichen, rötlich blauschwarzen Farbstoff, p-Aminophenol gibt rötlich graublaue bis violettschwarze Farbstoffe; ebenso liefern p-Aminosalicylsäure, Dioxyaminodiphenylamin, p-Aminokresol[2] usw. andere Nuancen. Auch hier ist der erzielte technische Vorteil zu gering, um den vergrößerten Arbeitsaufwand zu rechtfertigen, um so mehr, als durch diese Herstellungsart bei diesen Farbstoffen die Echtheiten herabgemindert werden[3]. Daher dürften die Patente, die neben der gewöhnlichen Schmelze auch die Druckschmelze erwähnen, diese Erweiterung oft nur zum Schutze gegen Umgehungen aufgenommen haben[4].

VII. Besondere Schmelzen.

Die Polysulfidschmelze, wie wir sie in vorstehendem in ihren verschiedenen Modifikationen kennen gelernt haben, ist neben der Schwefelschmelze die allgemeine Darstellungsweise für Schwefelfarbstoffe. Alle nunmehr zu besprechenden Spezialmethoden kommen wohl für Einzelfälle in Betracht, sind aber schon der geringen Zahl der Beispiele wegen nicht als eigentliche Darstellungsmethoden zu behandeln, um so weniger, als man in manchen dieser Fälle gar nicht weiß, ob es sich dabei um Schwefelfarbstoffe im Sinne der Definition handelt.

1. Thiosulfatschmelze.

Natriumthiosulfat (S. 194) vermag in mehrfacher Weise schwefelabgebend zu wirken: 1. In saurer Lösung: $Na_2S \cdot SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S + SO_3$ bzw. $= Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$; 2. durch seinen bei höherer Temperatur unter Schwefelabscheidung erfolgenden Zerfall in $Na_2S_5 + Na_2SO_4$; 3. dadurch, daß es in wasserhaltigem Zustande bei raschem Erhitzen unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Schwefel, Sulfit und Sulfat zersetzt wird.

Für die Anwendung der unter 2. genannten Reaktion besitzen wir nur ein Beispiel in einem Patent[5], nach dessen Angaben man durch Erhitzen von sehr vielen auch sonst zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen benutzten Ausgangsmaterialien mit Thiosulfat und Lauge auf Temperaturen von 250°

[1] Anmeldung A. 12163.
[2] Anmeldung A. 12502.
[3] Dasselbe gilt für D. R. P. 91719.
[4] Zum Beisp. D. R. P. 150915, 146916, 147729, 147403.
[5] D. R. P. 144104.

zu Farbstoffen gelangen soll, die Baumwolle in verschiedenen, wenig ausgeprägten Nuancen färben; ihr Wert scheint gering zu sein; so soll nach Beispiel 2 des Patentes der betreffende Farbstoff zur Erzielung von schwarzen Tönen 40% stark (!) gefärbt werden.

Wichtiger ist, wie im Kapitel Konstitution dargelegt wurde, die Bildung schwarzer oder brauner Farbstoffe nach Reaktion 1 durch Kochen des Ausgangsmateriales mit Thiosulfat in saurer Lösung. Hierher gehören das Claytonschwarz[1] aus Nitrosophenol (S. 69) und ein schwarzer Schwefelfarbstoff, der über ein Baumwolle in kaltem Bade blau färbendes Zwischenprodukt aus Diaminophenol entsteht[2] (S. 71). Dieses Zwischenprodukt wird zur Erzielung des schwarzen Farbstoffes für sich allein oder mit hochsiedenden Basen oder Phenolen auf höhere Temperaturen erhitzt. Man kocht z. B. ein Gemenge von 30 Teilen Thiosulfat (krystallisiert), 10 Teilen salzsaurem Diaminophenol und 150 Teilen Wasser 6 Stunden unterm Rückflußkühler, filtriert das sich schon während des Kochens ausscheidende Zwischenprodukt und wäscht es bis zum farblosen Ablauf. Dieser Körper wird als trockenes Pulver mit dem gleichen Gewicht Anilin oder Kresol, die nur als Lösungsmittel dienen sollen[3] etwa 3 Stunden auf 200° erhitzt; nach dem Abblasen des Lösungsmittels mit Dampf erhält man direkt den Farbstoff. Ebenso werden die braunen bzw. schwarzen Baumwollfarbstoffe aus Chinonchlorimid[4], Chlorchinonchlorimid und Chinondichlorimid[5] (in letztem Falle direkt, ohne Nachbehandeln mit hochsiedenden Basen) dargestellt; doch lassen sich auch Wollfarbstoffe erzielen, wenn man das Naphthazarinzwischenprodukt[6] (S. 137) oder die α-Naphthylamin-4 : 6 : 8-trisulfosäure[7] ebenfalls nach Reaktion 1 mit Thiosulfat behandelt. Der letztere Farbstoff besitzt insofern Beziehungen zu den direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen, als er auch im Baumwolldruck verwendbar ist. Schließlich wird das Thionalschwarz[8] von *Sandoz*-Basel durch Erhitzen von Dinitrophenolnatrium mit Thiosulfat unter Druck erhalten (6 Stunden auf 160 bis 165° = 10 Atm.), wobei offenbar die unter Punkt 3 genannte Wirkungsweise des Thiosulfats eintritt; der Farbstoff unterscheidet sich in seinen Eigenschaften wesentlich von den anderen durch Polysulfidschmelze erhaltenen Farbstoffen aus demselben Ausgangsmaterial (siehe Tabelle S. 378, Nr. 77 und S. 72).

2. Chlorschwefel (S. 194).

Er wurde schon von *Bernthsen* zur Herstellung des Thiodiphenylamins verwendet und wirkt, wie wir gesehen haben, schwefelabgebend und häufig gleichzeitig chlorierend. Erstere Wirkungsweise besteht nach *Carius* zunächst

[1] D. R. P. 106 030.
[2] D. R. P. 116 354.
[3] Siehe aber D. R. P. 53 614 und 123 612.
[4] D. R. P. 124 872.
[5] D. R. P. 127 834.
[6] D. R. P. 147 945.
[7] D. R. P. 194 094.
[8] D. R. P. 136 016.

in der Bildung von Mercaptanen, die dann mit gleichzeitig gebildetem $SOCl_2$ weiter reagieren; er führt demnach zu Zwischenkörpern, die durch Erhitzen auf höhere Temperaturen für sich allein[1] oder mit Chlorschwefel, in der Polysulfidschmelze[2] oder durch Eintrocknen mit Schwefelnatrium[3] oder Lauge[4] in die eigentlichen schwefelhaltigen Farbstoffe übergehen.

Zum erstenmal fand die Methode, Chlorschwefel zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe zu verwenden, seitens der Firma *Cassella* Anwendung auf die p-Aminophenole[5]. Da die Einwirkung des Chlorschwefels keine kondensierende ist wie jene der Polysulfidschmelze, die geeignete Benzolkörper zunächst in Abkömmlinge des Diphenylamins verwandelt, so sind die erhaltenen Farbstoffe von jenen des Immedialschwarztyps völlig verschieden: sie entstehen zunächst schon unter Salzsäureentwicklung, besitzen stark basische Eigenschaften, der konzentrierter verlaufenden Reaktion wegen auch größere Intensität und sind als Farbstoffe zuweilen noch sulfierbar. Man erhält z. B. aus 50 Teilen p-Aminophenol und 150 Teilen Chlorschwefel durch zunächst 5stündiges Erhitzen auf 70°, später auf 190 bis 200° unter lebhafter Salzsäureentwicklung ein Rohprodukt, das durch Waschen mit Wasser von salzsaurem p-Aminophenol befreit und durch Eindampfen mit Natronlauge in lösliche Form übergeführt wird. Man kann auch ein Lösungsmittel während der Farbstoffbildung anwenden, wenn sich dieses gegen die Substanz sowie gegen den Chlorschwefel völlig indifferent verhält, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff. Auch aus Methylenviolett[6] wird unter Anwendung von rauchender Schwefelsäure mit Chlorschwefel schon bei Temperaturen von 30 bis 35° zunächst ein Umwandlungsprodukt erzielt, dessen fertige Bildung man durch Ausschütteln einer verdünnten neutralisierten Probe mit Chloroform an der blauvioletten Färbung des letzteren, sowie an dem völligen Verschwinden der braunroten Fluorescenz des Methylenvioletts feststellt. Dieses Produkt färbt zunächst aus kalter Lösung und geht durch die normale Polysulfidschmelze in einen blauen Schwefelfarbstoff über. Über den Schwefelgehalt wie auch über den Chlorgehalt dieser Produkte ist nichts bekannt. Man müßte eigentlich annehmen, daß sie zugleich gechlort werden, da man z. B. durch Behandlung von 50 Teilen Fluorescein mit 50 Teilen Schwefel und 250 Teilen Chlorschwefel bei 150 bis 160° ohne Lösungsmittel einen Farbstoff erhält, von dem die Patentmitteilung direkt aussagt[7], daß er außer Schwefel auch Halogen aufgenommen hat. Nach 4stündigem Erhitzen werden Schwefel und Chlorschwefel mit Schwefelkohlenstoff, ebenso das unveränderte Fluorescein mit Alkohol extrahiert; der im schwefelnatriumhaltigen Bade- rot violett färbende Farbstoff wird direkt verwendet. Durch Oxydation auf der

[1] D. R. P. 103 646.
[2] D. R. P. 141 538.
[3] D. R. P. 112 299.
[4] D. R. P. 111 950.
[5] D. R. P. 103 646.
[6] D. R. P. 141 358; siehe S. 54.
[7] D. R. P. 220 628.

Faser geht die Färbung in Rot über. Mit wirklichen Schwefelfarbstoffen hat man es in diesem Falle kaum zu tun, da die Farbstoffe auch auf Beize ziehen.

Zuweilen werden diese Chlorschwefelprodukte, wie schon im Falle der Chlorschwefeleinwirkung auf Methylenviolett gezeigt wurde, nur dargestellt, um die erhaltenen Zwischenkörper nachträglich durch die Polysulfidschmelze in Schwefelfarbstoffe zu verwandeln[1]. Oder man vereinigt die nicht färbenden Einwirkungsprodukte von Chlorschwefel auf Anilin und seine Salze, Phenol, Kresol usw. in Reaktion mit Nitrobenzol, p-Nitranilin, Diphenylaminderivaten, Indophenolen u. dgl.[2]. So werden z. B. 100 Teile Phenol durch etwa 1stündiges Erhitzen mit der doppelten Menge Chlorschwefel in das Zwischenprodukt verwandelt, das man nun nach beendeter Salzsäureentwicklung mit 50 Teilen p-Phenylendiamin usw. auf 200° erhitzt; man erhält so einen unlöslichen Farbkörper, der durch Eintrocknen mit Schwefelnatrium bei 150 bis 200° in den löslichen Farbstoff übergeht. Über den Mechanismus der Bildung dieser zumeist schwarzen, direkt ziehenden Baumwollfarbstoffe ist nichts bekannt; man wird wohl annehmen müssen, daß mit der Schwefelung zugleich halogenisiert wird, und daß diese Halogenverbindungen mit dem in der zweiten Phase zugesetzten Amin Kondensationen eingehen; auch die schließliche intensive Behandlung mit Schwefelalkali (5 Stunden auf 150 bis 180°[3]) dürfte kondensierende und Sulfhydrylgruppen einführende Wirkung haben.

3. Trithiokohlensäure (S. 195).

Die Salze der Orthothiokohlensäure und der Trithiokohlensäure wurden in einzelnen Fällen ebenfalls zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe verwendet. Die Eigenschaften der so erhaltenen Körper unterscheiden sich zum Teil erheblich von denen jener, die in der normalen Polysulfidschmelze entstehen. Methylenviolett[4] gibt z. B. in alkoholischer Lösung mit einer Orthothiocarbonatlösung (bereitet durch Schütteln von 90 Teilen Na_2S_4, 45 Teilen Schwefelkohlenstoff und 240 Teilen Spiritus) unterm Rückflußkühler mehrere Stunden bis zum Verschwinden des Ausgangsmateriales gekocht, einen schwefelhaltigen Farbstoff, der Baumwolle grün färbt, während die aus Methylenviolett mit Polysulfid in wässeriger oder alkoholischer Lösung unterm Rückflußkühler hergestellten Schwefelfarbstoffe blau färben. Wird normales Trithiocarbonat verwendet, so muß man behufs dessen Verwandlung in Orthothiocarbonat noch Schwefel zufügen (siehe S. 195), um ebenfalls zu grünen Farbstoffen zu gelangen. Auch das Ausgangsmaterial für Immedialschwarz (Oxydinitrodiphenylamin) wurde mittels thiokohlensaurer Salze zunächst in ein Umwandlungsprodukt übergeführt[5], das in der Polysulfidschmelze ebenfalls einen grünen Schwefelfarbstoff ergab.

---

[1] D. R. P. 109 586 und folgende.
[2] D. R. P. 113 893, 120 467, 131 468, 131 567.
[3] D. R. P. 131 468, Beispiel 1.
[4] D. R. P. 138 255; siehe auch 141 461 und Anmeldung **B.** 28 701.
[5] Anmeldung **F.** 17 125.

Weitere Fälle liegen nicht vor. Es scheint der technische Erfolg bei Berücksichtigung des Preises für Schwefelkohlenstoff und der Notwendigkeit doppelter Operationen nicht groß genug zu sein. Dazu kommt noch, daß das Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff wegen dessen ungemeiner Feuergefährlichkeit im Großbetrieb möglichst vermieden wird.

4. Schwefelsesquioxyd (S. 195).

Es fand erst in wenigen Fällen Anwendung zur Darstellung direkt ziehender schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe[1], und zwar in erster Linie durch die von ihm bewirkte Umwandlung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan in ein Thiopyroninderivat[2]. Man trägt in eine Lösung von 0,4 Teilen Schwefelblumen in 25proz. Oleum 1,5 Teile des Diphenylmethanderivates ein, rührt 4 bis 5 Stunden bei 40°, gießt auf Eis, kocht bis zum Verschwinden der schwefligen Säure und filtriert den Farbstoff, der, in Schwefelnatrium gelöst oder vorher mit Schwefelnatrium oder Polysulfid behandelt, grün auf Baumwolle zieht. Durch Oxydation auf der Faser geht die Färbung in Rot über. Die sulfierende Wirkung des Oleums bedingt übrigens oft schlechte Ausbeuten[3] und Farbstoffe mit veränderten Eigenschaften; zu echten Schwefelfarbstoffen gelangt man auf diesem Wege nicht.

5. Schwefelnatrium allein. (Vgl. S. 24, 111 und 216 ff.)

Es sei zunächst daran erinnert, daß Schwefelnatrium sich schon an der Luft unter Umwandlung in Polysulfid gelb färbt, bei weiterer Sauerstoffaufnahme wird Thiosulfat gebildet, das ebenfalls schwefelnd wirkt. Besonders schnell erfolgt diese Umwandlung durch Kochen wässeriger Schwefelnatriumlösung bei Luftzutritt, wobei Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet. Andrerseits ist bekannt, daß Schwefelnatrium bei niedrigen oder mittleren, noch unter seiner Zersetzungstemperatur liegenden Wärmegraden ein starkes Reduktionsmittel ist. (Na_2S reduziert NO_2-Gruppen und geht dabei in Thiosulfat über, während Polysulfide NO_2-Gruppen unter Thiosulfatbildung und Schwefelabscheidung reduzieren.) Wir unterscheiden demnach Farbstoffe, die durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf organische Körper entstehen, a) wesentlich durch bloße Reduktion, b) durch Reduktion und gleichzeitigen Schwefeleintritt. Die folgenden Darlegungen sind einzig und allein Folgerungen aus den Patentangaben; diese letzteren sind so unzureichend, daß wir in keinem Falle wissen, ob die als Schwefelfarbstoffe bezeichneten direkt ziehenden Baumwollfarbstoffe überhaupt Schwefel enthalten.

---

[1] D. R. P. 205 216. Siehe auch D. R. P. 234 638 Nr. 461.
[2] Journ. f. prakt. Chemie **65**, 501.
[3] *Kehrmann* und *Löwy:* Chem.-Ztg. **1911**, 177.

a) Reduktionsprodukte.

Hierher dürften alle Farbstoffe gehören, die aus den 1 : 8- (auch 1 : 5-) Naphthalinderivaten, besonders aus 1 : 8-Dinitronaphthalin, durch Kochen mit Schwefelnatrium in wässeriger Lösung oder durch Verschmelzen bei mittleren Temperaturen entstehen. So bilden sich z. B. beim Erhitzen von 1 : 8- oder eines Gemenges von 1 : 8- und 1 : 5-Dinitronaphthalin[1] mit sehr verdünnter Schwefelnatriumlösung (3 bis 5 Mol.) 2 Farbstoffe: B, ein in Sodalösung unlöslicher; C, ein in Sodalösung löslicher, die man durch Auskochen mit Sodalösung trennt; durch Änderung der Bedingungen kann man sie auch einzeln erhalten (Echtschwarz). Bei höheren Temperaturen, 160 bis 170°, demnach in einer Art Schwefelnatriumschmelze, entstehen braune Farbstoffe[2], die in der Patentschrift als Baumwoll- (nicht als Schwefel-) Farbstoffe bezeichnet werden (b). Ferner gibt Dinitronaphthalin, mit Na_2S allein, $Na_2S + S$, NaSH oder ähnlich wirkenden Agentien erhitzt, bis „alles zu einer dunkelblauen Flüssigkeit gelöst ist", blaue Farbstoffe[3], und schließlich entstehen aus den Dinitronaphtalinen je nach den Bedingungen schwarze[4] oder blaue[5] Farbstoffe, wenn man sie mit einer Lösung von 65 Teilen Schwefel und 500 Teilen Schwefelnatrium in 500 Teilen Wasser 2 Stunden bei 50° behandelt. Der Schwefel kommt in diesem Falle wohl kaum in Betracht, sowohl wegen der geringen Menge (Na_2S_2), als vor allem der niedrigen Einwirkungstemperatur wegen. Berücksichtigt man nun folgendes: Die schwarzen wirklichen Schwefelfarbstoffe entstehen durch Polysulfideinwirkung bei mindestens 24stündigem Kochen oder durch mehrstündiges Erhitzen auf Temperaturen von 140° und darüber; sie färben ungebeizte Baumwolle aus schwefelnatriumhaltigem Bade am besten nahe der Kochtemperatur. Die Farbstoffe der Echtschwarzreihe entstehen bei Einwirkung sehr verdünnter schwefelalkalischer Lösungen — ohne Schwefel — auf Dinitronaphthalin nach 2stündigem Kochen; sie färben Baumwolle am gleichmäßigsten, wenn man diese mehrere Stunden in der kalten Flotte liegen läßt; ferner zeigen die Färbungen der Echtschwarzfarbstoffe niemals grünlichen, sondern eher bräunlichen Schein (besonders bei künstlichem Licht) und besitzen in Bildungsweise und Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den Wollfarbstoffen, die aus Dinitronaphthalin durch Reduktion mit Traubenzucker in alkalischer Lösung[6], mit Milchzucker, Zinkstaub, Schwefelnatrium[7], Schwefelwasserstoff in saurer Lösung[8] entstehen (S. 136). Das Echtschwarz gleicht ferner dem „anscheinend schwefelfreien" blauen Wollfarbstoff, der aus α-Naphthylamin-4 : 6 : 8-trisulfosäure mit Na_2S, NaOH + S oder hydroschwefligsauren Salzen entsteht[9]. Besonders

[1] D. R. P. 84 989.
[2] D. R. P. 117 819; vgl. F. P. 300 983.
[3] Anmeldung F. 8283.
[4] D. R. P. 117 188 } ebenso Anmeldung D. 8170.
[5] D. R. P. 117 189 }
[6] D. R. P. 88 236.
[7] D. R. P. 92 471.
[8] D. R. P. 114 264.
[9] D. R. P. 194 094.

aber besteht ein eigenartiger Zusammenhang zwischen den Dinitronaphthalinfarbstoffen und manchen schwefelfreien Anthrachinon-Küpenfarbstoffen, die, wie z. B. jener aus Dinitroanthrachinonylamin[1], auf ähnliche Weise durch Erhitzen mit Na_2S bei Wasserbadtemperatur entstehen. Man vergleiche auch die Bildung von Disulfhydroanthrachryson aus Säurealizaringrün[2], den Küpenfarbstoff aus β-Methylanthrachinon[3], die Farbstoffe aus Halogenanthrachinonen[4] mit Na_2S, oder das ebenfalls aus kaltem Bade färbende Anthrachinonschwarz[5]. Wenn auch einige Ähnlichkeit, zwischen den Farbstoffen der Echtschwarzreihe und z. B. den *Vidal*-Farbstoffen[6] nicht zu leugnen ist, besonders was die (bis auf die ebenfalls mangelhafte Chlorechtheit) sehr guten Echtheitseigenschaften und das Nichtausziehen der Bäder betrifft, so scheinen die Echtschwarzfarbstoffe doch einer Anzahl direkt ziehender, sicher schwefelfreier Baumwollfarbstoffe unbekannter Konstitution[7] näher zu stehen als den eigentlichen Schwefelfarbstoffen.

Häufig wird Schwefelnatrium zunächst zur Einwirkung auf Nitrokörper gebracht, um sie zu reduzieren; dann wird Schwefel hinzugefügt und die Schwefelung nunmehr vollzogen; das überschüssige Schwefelnatrium dient dann nur, um das entstehende Schwefelungsprodukt löslich zu machen. Siehe z. B. den Schwefelfarbstoff aus Pyroxylin[8]. Je nach der Höhe der Temperatur, bei der man das Schwefelalkali einwirken läßt, erhält man entweder einfache Reduktionsprodukte oder Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte[9], die sich meist unter Ammoniakabspaltung bilden, Körper, die zuweilen selbst schon Baumwollfarbstoffe sind, und die bei der folgenden Schwefelung in Schwefelfarbstoffe übergehen, die andere Nuancen besitzen, als jene aus den ursprünglichen Ausgangsmaterialien durch die Polysulfidschmelze erhaltenen. Wie schon früher erwähnt (S. 70), entsteht so aus Nitroso-o-kresol mit einer zur Reduktion nicht genügenden Menge Schwefelnatriums bei 125° ein brauner Baumwollfarbstoff[10]. Ob dieser Zwischenkörper schwefelhaltig ist, ist fraglich. Auch zur Umwandlung von Chlorschwefel- und anderen Zwischenprodukten in lösliche Farbstoffe wird, wie S. 178 und 233 ausgeführt wurde, Schwefelnatrium zuweilen bei recht hohen Temperaturen angewendet; doch dürfte es eher molekulare Veränderungen hervorrufen als Schwefelungen.

---

[1] D. R. P. 186 465.

[2] D. R. P. 77 720 und Anmeldung G. 73 684.

[3] D. R. P. 175 629.

[4] D. R. P. 206 536.

[5] D. R. P. 91 508 und 95 484; nach *Jaeck:* Rev. gén. mat. color. 1899, 417 ist Anthrachinonschwarz ein der Solid- oder Alizarinschwarzreihe nahestehender Farbstoff; vgl. dagegen *Georgievics'* Lehrbuch, Auflage 1902.

[6] D. R. P. 84 632, 85 320, 88 392; siehe ferner 138 858, besonders 101 862, 105 058 und S. 70.

[7] Zum Beisp. D. R. P. 138 147, 164 123, 106 036, 125 668, 104 421.

[8] D. R. P. 103 302.

[9] D. R. P. 139 807, Dinitranilin + Na_2S erhitzt bis die bis NH_3-Entwicklung vorüber ist; D. R. P. 112 484, Oxydinitrodiphenylamin + NaOH, bis zum Aufhören der NH_3-Entwicklung; siehe auch D. R. P. 138 858.

[10] D. R. P. 197 165; siehe auch 169 856.

b) Schwefelungen mittels Schwefelnatriums allein.

Anders ist es jedoch, wenn man z. B. Naphthylamin- oder Naphtholsulfosäuren mit Schwefelnatrium allein auf Temperaturen von 300° und höher erhitzt[1]. Bei dieser Temperatur tritt die oben angedeutete Bildung von Pentasulfid ein; es ist in der betreffenden Patentschrift nicht gesagt, ob die Farbstoffbildung im offenen oder geschlossenen Gefäß stattfindet. Man muß daher ersteres annehmen, wobei der Luftzutritt zur Schmelze und damit die Bildung des Polysulfids nicht behindert ist. Man erhält z. B. aus 15 Teilen 2 : 4 : 8-Naphthylamindisulfosäure und 90 Teilen krystallisiertem oder 50 Teile konzentriertem Schwefelnatrium (in letzterem Falle unter Zusatz von etwas Wasser) bei 300 bis 320° einen schwarzbraun färbenden Schwefelfarbstoff. Derselben Reaktion verdanken die braunen Schwefelfarbstoffe aus verschiedenen Azofarbstoffen[2] ihre Entstehung. Man mahlt Azofarbstoffe des Anilins, der Sulfanilsäure u. dgl., mit Naphthalinderivaten gebildet, mit wasserfreiem Schwefelnatrium zusammen und erhitzt das so gewonnene Pulver auf 350°. Luftzutritt ist nach der betreffenden Patentvorschrift offenbar zur Vermeidung von Entzündungen zu vermeiden; doch dürfte immerhin genügend Sauerstoff zur Zersetzung des Schwefelnatriums vorhanden sein; anders als durch eine solche Bildung von Pentasulfid könnte man sich die Entstehung des Farbstoffes nicht gut vorstellen. Jedenfalls ist das eine sicher, daß bei dieser Temperatur Schwefel in das Molekül eintritt, ebenso wie in einem weiteren veröffentlichten Fall[3], nach dem p-Toluolsulfosäure, mit Schwefelnatrium auf hohe Temperatur erhitzt, einen grünlich-schwarzen Schwefelfarbstoff gibt.

Über die verfolgbare chemische Wirkung des Schwefelnatriums allein beim Erhitzen mit organischen Substanzen, besonders wenn diese Halogen enthalten (Bildung von Mercaptanen), wurde in früheren Kapiteln berichtet[4] (siehe S. 152 und 172).

Schließlich hat *Schwalbe*[5] einige Schmelzen mit Kaliumsulfhydrat ausgeführt (siehe S. 122), zu denen in der Patentliteratur keine Analoga existieren[6]. Er erhielt bei 3stündigem Erhitzen von benzolsulfosaurem Natrium mit Kaliumsulfhydrat unter Druck (275°, 35 Atm.) einen braunen, bei niedrigerer Temperatur (200°, 10 Atm.) aus benzoldisulfosaurem Natrium einen olivgrünen, aus Primulin bei 200° einen braunschwarzen und aus Thioflavin S einen sehr chlorechten bronzefarbenen Farbstoff.

VIII. Zusätze zur Schmelze.

Wir unterscheiden:

1. Indifferente Zusätze, die nur die Aufgabe haben, die erforderliche hohe Schmelztemperatur zu ermöglichen, die Schmelzmaterialien in

[1] D. R. P. 190 695 und 198 049.
[2] D. R. P. 129 495.
[3] Anmeldung C. 10 095.
[4] D. R. P. 181 327, 187 868, Anmeldung F. 18 414 usw.
[5] Ber. 39, 3104.
[6] Anmeldung F. 8283 erwähnt NaSH als Schwefelungsmittel.

passender Lösung oder Konsistenz zu erhalten oder zu frühes Eintrocknen zu verhindern. Sie beteiligen sich an der Reaktion nicht (oder sollen sich wenigstens nicht beteiligen) und können nach beendeter Farbstoffbildung zuweilen zurückgewonnen werden.

2. Wirksame Zusätze, deren Mitwirkung bei der Schmelzreaktion von Vorteil auf die Nuance oder sonst von wünschenswertem chemischen Einfluß ist. Sie nehmen teil an der Reaktion, werden entweder mit geschwefelt, oder kondensiert, oder beeinflussen die Löslichkeit des Farbstoffes in günstigem Sinne.

Es kann vorkommen, daß aus einem indifferenten Zusatzmittel unter veränderten Schmelzbedingungen ein wirksames wird. Alkohol z. B. ist ein indifferentes Zusatzmittel zur Rückflußkühlerschmelze unter normalem Druck, er kann jedoch beim Arbeiten unter höherem Druck äthylierend wirken; die Farbstoffe sind dann andere als die in ersterem Falle entstehenden. Oder: Kresol dient als indifferenter Zusatz bei der Umwandlung des Hyposulfitzwischenproduktes der Dinitrophenolschmelze[1], in der Polysulfidschmelze gibt es aber bei 170° einen braunen Schwefelfarbstoff[2].

1. Indifferente Zusätze.

a) Glycerin.

Glycerin wirkt verlangsamend auf die Verdunstung des Wassers und hält die Schmelze in einer Konsistenz, die das Rühren gestattet. Der Glycerinzusatz wurde zuerst bei der Bildung der Farbstoffe aus Aminodinitrodiphenylamin[3] (S. 214) angewendet und erwies sich auch in der Folge als wichtiger Behelf, um Schmelzen, die höher geheizt werden müssen (so daß der Kühler nicht mehr angewendet werden kann) flüssig zu erhalten. Nur diesem Zusatz ist es zuzuschreiben, daß es gelang, die Zwischenstufen des obigen Farbstoffes zu fassen; denn bei bloßem Erhitzen der Ausgangsmaterialien mit dem Polysulfid können die bei Temperaturunterschieden von 10 bis 20° entstehenden Produkte, wie sie dort zu dem blauen bzw. schwarzen Farbstoff führen, bei 160 bis 165° bzw. 170 bis 180° nicht mehr fixiert werden.

Die Mengen Glycerins, die man zusetzt, sind relativ gering: auf 90 Teile Substanz 30 Teile Glycerin[3], auf 60 Teile Substanz 25 Teile Glycerin[4] usw.; später wurde der Glycerinzusatz wesentlich geringer, so daß die Schmelze nicht zu sehr verteuert wird (100 kg Rohglycerin von 25 bis 28° Bé kosten etwa 50 bis 60 Mk.). Größere Mengen (100% des Substanzgewichtes) gestatten, die Schmelze (ähnlich wie die Rückflußkühlerschmelze) bei niedrigerer Temperatur und längerer Dauer fertigzustellen[4]. Der Glycerinzusatz erlaubt aber auch, jedenfalls weil er lokale Überhitzung ausschließt, bei Schmelzen, die sonst nur bei niedriger Temperatur gebildet werden dürfen, höhere Hitz-

[1] D. R. P. 116 354.
[2] D. R. P. 102 897.
[3] D. R. P. 144 119.
[4] D. R. P. 147 635.

grade anzuwenden; so soll sich z. B. die Immedialreinblaubildung[1] auch bei Temperaturen über 140° bewerkstelligen lassen[2], wenn man Glycerin zusetzt. In den Fällen, wo nach Angabe des Patentes Glycerinzusatz die Ausbeute erhöhen soll[3], handelt es sich natürlich nur um die durch das Glycerin herbeigeführte bessere Mischung und daher bessere Ausnutzung der Substanzen.

Das Glycerin kann übrigens bei hoher Temperatur auch als wesentlicher Schmelzzusatz fungieren[4]; es wirkt dann ähnlich wie Kohlehydrate und kann auch durch Zucker, Stärke u. dgl. ersetzt werden[5]; es gibt z. B. mit Dinitrobenzolkörpern bei 235 bis 240° wertvolle braune Farbstoffe.

b) Phenole, Naphthole u. a.

Völlig analog wie Glycerin verhalten sich die Monooxyderivate des Benzols und Naphthalins als Schmelzzusätze; sie selbst sind bei mittleren Temperaturen nicht schwefelbar. Sie üben, unterstützt durch ihre leichte Schmelzbarkeit, eine lösende, verteilende Wirkung auf aromatische Verbindungen aus[6] und verhindern die allzu rasche Verdunstung des Wassers. Die Immedialreinblaubase wurde ebenfalls mit β-Naphthol als Zusatzmittel verschmolzen (siehe S. 12) und so ein ähnlicher Effekt erzielt wie mit Glycerin als Zusatz, d. h. die Bildung des klaren blauen Farbstoffes wurde dadurch auch bei höheren Temperaturen als 140° ermöglicht[7], es ist allerdings nach einigen Angaben des Patentes fraglich, ob gleichwertige Produkte erzielt wurden. Die Naphthylamine, sowie Naphthalin selbst, kommen als indifferente Zusatzmittel ebenfalls zur Anwendung; besonders letzteres wird seiner völligen Widerstandsfähigkeit gegen schwefelnde Agentien wegen zuweilen als Zusatz zur Schmelze verwendet. Die zur Umwandlung des Hyposulfitzwischenproduktes eines Dinitrophenolschwarz[8] benötigten Körper von Art der Kresole, des Anilins usw., ferner die Basen Toluidin, Dimethylanilin, Benzidin, Thioanilin, Formanilid, Acetanilid, die die Schwefelung des Phenosafranols[9] unterstützen, werden unter den bezüglichen Schmelzbedingungen ebenfalls als indifferente Schmelzzusätze anempfohlen; in ersterem Falle sind sie während der Schmelze abdestillierbar, in letzterem Falle wird über die Trennung der Basen vom Schmelzgut in den betreffenden Patentschriften nichts gesagt; es ist anzunehmen, daß man sie mit Dampf abbläst, da die Temperatur von 170°, bei der die Schwefelung des Safranols in 3 Stunden stattfindet nicht genügt, um die Basen als wirksame Zusätze mit in Reaktion zu bringen (siehe Benzidin als Zusatz).

---

[1] D. R. P. 134 947.
[2] D. R. P. 141 752.
[3] D. R. P. 122 826.
[4] D. R. P. 199 979.
[5] D. R. P. 202 639.
[6] A. P. 966 820/09; über die lösende Wirkung des Kresols auf Farbstoffe siehe Pharmazeut. Centralbl. **1833**, 282.
[7] D. R. P. 150 546; siehe ferner Anmeldung **B.** 32 278.
[8] D. R. P. 116 354.
[9] D. R. P. 178 982; siehe auch 135 562, Glucose als indifferentes (?) Zusatzmittel.

Das Phenol ist zuweilen befähigt, als physikalisch wirksamer Schmelzzusatz mit in das Farbstoffmolekül einzutreten. Erhitzt man z. B. p-Aminoacetanilid, Phenol und Schwefel mehrere Stunden unter Rückfluß auf 250°[1], so zeigt es sich, daß das Phenol für den Nachweis verschwunden ist, und daß das Gewicht der Schmelze die der Phenolmenge entsprechende Zunahme aufweist. Dementsprechend sind die Eigenschaften dieses Schwefelfarbstoffes verschieden von jenen des ohne Phenolzusatz erhaltenen: ersterer ist vollständig löslich in Schwefelnatrium und färbt daher auch kräftiger als der zu den Thiocatechinen *Vidals*[2] gehörende ohne Phenolzusatz gebildete Aminoacetanilidfarbstoff. Offenbar tritt diese die Löslichkeit des Farbstoffes befördernde Wirkung des Phenols auch ein, wenn man es nachträglich abdestillieren kann, also wenn es nicht in das Farbstoffmolekül eingetreten ist. Erhitzt man z. B. 60 Teile Methylenviolett mit 240 Teilen Na_2S, 60 Teilen Schwefel und 80 Teilen Phenol, bis unter Abdestillieren von Wasser und Phenol die Innentemperatur von 142° erreicht ist und hält dann noch 2 bis $2^1/_2$ Stunden bei dieser Temperatur, so ist im Gegensatz zu dem ohne Phenol erhaltenen Farbstoff der so gebildete Farbstoff in verdünnten warmen Alkalien leicht löslich und läßt sich aus seiner schwefelalkalischen Lösung nicht mehr mit Luft, wohl aber mit Kohlensäure oder Salz fällen. Die niedrige Schmelztemperatur und die geringe Dauer sprechen gegen eine Aufnahme von Phenol in den Farbstoff, doch lassen sich keine weiteren Angaben machen, da sich in der betreffenden Patentschrift keine zahlenmäßigen Angaben über die Menge des abdestillierten oder aus der Schmelze extrahierbaren Phenols vorfinden.

2. Wirksame Zusätze.

Wir unterscheiden:

a) nichtmetallische,

b) metallische Zusätze.

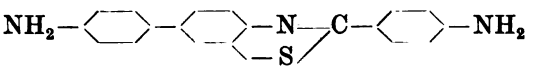
a) Zusätze nichtmetallischer Art.

Der einzige wichtige Zusatz organischer Natur, der die Bedingungen erfüllt, 1. durch seine Gegenwart die Eigenschaften des Farbstoffes wesentlich zu verbessern, und 2. aus der Schmelze völlig zu verschwinden und im resultierenden Farbstoff als ursprünglicher Zusatz nicht mehr nachweisbar zu sein, ist das Benzidin (S. 141; siehe aber auch das Beispiel des Phenols oben). Benzidin wird ausschließlich mit Schwefel (ohne Alkali) und jenen Basen verschmolzen, die in der Schwefelschmelze gelbe bis braune Farbstoffe geben. Es ist kein einziger Fall bekannt, in dem Benzidin einen zur Thiazinreihe gehörenden Schwefelfarbstoff in der Schmelze irgendwie beeinflußt hätte. Dies ist physikalisch erklärlich, da es nur in geschmolzenem Schwefel, nicht aber in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, chemisch erklärlich aber durch die Tatsache, daß Benzidin, für sich allein mit Schwefel verschmolzen, ein in

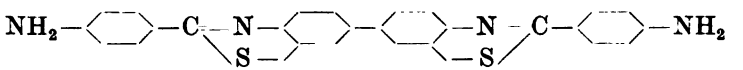
[1] D. R. P. 123 612.

[2] D. R. P. 82 748.

Ätz- und Schwefelalkalien völlig unlösliches Schwefelungsprodukt ohne Farbstoffnatur gibt: das Thiobenzidin. Verschmilzt man jedoch z. B. gleiche Gewichtsteile oder molekulare Gemenge einer organischen Base und Benzidin mit Schwefel, so entstehen Farbstoffe, die nicht nur rückstandfrei in Schwefelalkalien löslich sind, sondern die auch in ihren Eigenschaften, besonders was die zumeist grünstichig hellere und kräftigere Nuance betrifft, wesentlich besser sind als die ohne Benzidinzusatz erhaltenen. Es entstehen jedenfalls Kondensationsprodukte:

(I) 

oder

(II) 

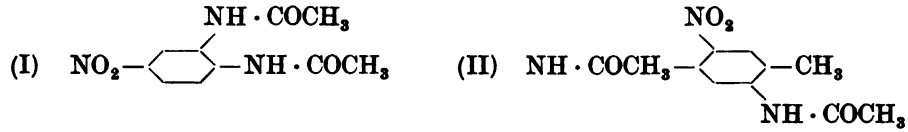
wie man sie aus Benzidin und p-Toluidin[1] und ähnlichen Basen schon früher durch Erhitzen z. B. von 18,4 Teilen Benzidin, 10,7 Teilen p-Toluidin und 12,8 Teilen Schwefel, mit 30 Teilen Naphthalin als Verdünnungsmittel dargestellt hatte (I). II entsteht mit der doppelten Basenmenge. Die Auffassung des Benzidins als „Schwefelüberträger“ [2] erscheint demnach nicht richtig, da es sich hier um Kondensationsprodukte handelt, die unter Miteintritt des Schwefels aus beiden Basen entstehen. Ein Beweis, daß solche vorliegen, ist auch darin zu erblicken, daß z. B. m-Toluylendiamin, für sich allein mit Schwefel erhitzt, schließlich in einen braunen Schwefelfarbstoff übergeht, daß man jedoch bei Zusatz von Benzidin nur gelbe Farbstoffe erhält, die bei höherem, längerem Erhitzen trübe, aber nicht braun werden. Ferner geben die beiden Nitrotoluidine, die durch Reduktion in ein und dasselbe Toluylendiamin übergehen, mit Benzidin und Schwefel verschmolzen, völlig andere Farbstoffe, als das Toluylendiamin selbst, ein Beweis, daß diese Körper sich mit Benzidin in anderem Sinne kondensieren als jenes[3]. Die zuweilen mögliche Ersetzbarkeit des Benzidins durch α-Naphthylamin scheint ebenfalls auf Kondensation des letzteren mit der zu verschmelzenden Base zu beruhen[4].

Eigentümlicherweise zeigen die Homologen des Benzidins: Tolidin, Dianisidin usw., diese Wirkung nur in beschränktem Maße; dagegen lassen sich Thiobenzidin (also das direkte Schwefelungsprodukt des Benzidins), ebenso Acidylbenzidine[5], z. B. Diformyl- oder Diacetylbenzidin, verwenden; sie geben, für sich mit Schwefel verschmolzen, ebensowenig Schwefelfarbstoffe, wie das Benzidin selbst: das Thiocatechinpatent[6] spricht zwar all-

[1] D. R. P. 78 162; vgl. auch die ähnlichen Kondensationsprodukte aus geschwefeltem p-Toluidin und Resorcin, D. R. P. 79 093.
[2] D. R. P. 208 805.
[3] D. R. P. 163 001.
[4] D. R. P. 158 662, 154 108.
[5] D. R. P. 145 763.
[6] D. R. P. 82 748.

gemein von acetylierten aromatischen Diaminen, im besonderen aber von dinitriertem Diacetylbenzidin, da das nicht nitrierte Produkt eben keinen Farbstoff zu liefern vermag.

Die Wirkung des Benzidins erfährt eine besondere Beleuchtung durch die Tatsache, daß das *Ladenburg*sche Nitrodiacet-o-phenylendiamin[1] (I) ebenso wie das *Tiemann*sche Nitrodiacet-m-toluylendiamin[2] (II)



jedes für sich mit Schwefel verschmolzen, keine verwendbaren Schwefelfarbstoffe ergeben. Mit der gleichen Menge Benzidin resultieren jedoch in Schwefelnatrium lösliche gelbe Schwefelfarbstoffe. Analog gibt Nitro-α-methylbenzimidazol, mit Schwefel und Benzidin verschmolzen[3], einen gelben Schwefelfarbstoff, der jenen aus der Aminoverbindung ohne Benzidinzusatz mit Schwefel allein erhaltenen[4] an Grünstich und daher an Wert[5] bedeutend übertrifft. Auch Dehydrothiotoluidin gibt, für sich mit Schwefel verschmolzen, nur einen Zersetzungsfarbstoff[6], bei Gegenwart von Benzidin jedoch ein prächtiges grünes Gelb[7].

Diese „Aufhellung der Nuance" (*Barillet*[8]) wird zuweilen auch in der Polysulfidschmelze durch Zusatz organischer Säuren (Phthal-, Oxal-, Weinsäure) erzielt[9]. Man kann aber eigentlich hier nicht mehr von Zusätzen sprechen (diese Farbstoffe sind daher auch in Gruppe VI aufgeführt), da ebensowohl Gemenge von Base mit organischer Säure, als auch die Kondensationsprodukte beider mit demselben Effekt verschmolzen werden können. Eine genaue Unterscheidung von Zusatz und Gemengebestandteil läßt sich naturgemäß überhaupt nicht treffen, da ein Gemenge von z. B. Toluylendiamin und Diformyltoluylendiamin ebensogut als Zusatz acetylierter Base zur Toluylendiaminschmelze aufgefaßt werden kann.

Eine eigentümliche, leider vereinzelte Beobachtung[10] wurde beim Verschmelzen von Nitrodiacet-p-phenylendiamin mit hochsiedenden Basen,

---

[1] Ber. **17**, 150.
[2] Ber. **3**, 9.
[3] D. R. P. 157 862.
[4] D. R. P. 142 155.
[5] Es sei bemerkt, daß die gelben Schwefelfarbstoffe mit grünem Stich bedeutend seltener und wertvoller sind als die rötlichen oder bräunlichgelben Farbstoffe. Es scheint sich hier um zwei Reihen zu handeln: 1. jene des Toluylendiamins: gibt in der Schwefelschmelze Gelb-Orange-Braun (die einzelnen Etappen sind schwer faßbar); 2. jene der acidylierten Di- besser Triaminobenzole, die auch beim Überhitzen mit Schwefel ihren gelben grünstichigen Ton beibehalten und ohne wesentliche Bräunung nur trüber werden.
[6] D. R. P. 97 285.
[7] D. R. P. 180 162.
[8] Rev. gén. mat. color. **7**, 6 bis 9.
[9] D. R. P. 126 964 und 128 659.
[10] D. R. P. 154 108.

Benzidin, Naphthylamin u. dgl. gemacht: Bei Gegenwart dieser Basen entweicht Schwefelwasserstoff, ohne sie fast ausschließlich Schwefeldioxyd. Durch die Schwefelwasserstoffentwicklung wird bewiesen, daß es sich beim Verschmelzen von aromatischen Körpern mit Benzidin und Schwefel um Kondensationen handelt; ebenso erscheint es verständlich, weshalb manche Substanzen beim Verschmelzen ohne Benzidin unter Zersetzung und SO_2-Entwicklung keine gefärbten Produkte geben; denn beim Verschmelzen mit Benzidin ist letzteres insofern der wesentliche Schmelzbestandteil, als nur sein Kondensationsprodukt mit dem zu schwefelnden Körper einen Farbstoff liefert.

In folgender Übersicht sind die wichtigsten gelben unter Benzidinzusatz erhaltenen Schwefelfarbstoffe zusammengestellt:

D. R. P. 166 865, 166 981, 171 118: Acet-p-m-o-toluidin.
D. R. P. 147 403, 154 108, 152 717*: Nitro- bzw. Amino*-diacet-o-phenylendiamin.
D. R. P. 142 155: Amino-α-methylbenzimidazol.
D. R. P. 163 143: m-Toluylendiamin.
D. R. P. 163 001: Nitrotoluidine.
D. R. P. 158 662: Ditoluol-p-sulfon-m-toluylendiamin.
D. R. P. 145 763: Diformyl-m-toluylendiamin.
D. R. P. 153 518: m-Toluylendithioharnstoff, ebenso 166 864 und 171 871.
D. R. P. 160 041: m-Aminotolyldithioharnstoff.
D. R. P. 175 829: Anhydroverbindungen des Dinitrooxydiphenylamins.
D. R. P. 168 516: Phenosafraninon (Benzidin als Verdünnungsmittel).
D. R. P. 178 982: Phenosafranol.
D. R. P. 208 805: Toluylendiamin mit aromatischen Nitroaminoverbindungen.
D. R. P. 220 065: p-Phenylendiamin mit Acetyl-p-phenylendiamin.
D. R. P. 160 109: Monoacetyltoluylendiamin-Azofarbstoff.
D. R. P. 180 162: Dehydrothiotoluidin.

b) Metallische Zusätze.

Die Wirkungsweise der metallischen Zusätze zur Schmelze ist von großer Bedeutung für die Schwefelfarbstoffdarstellung geworden. Den metallischen Zusätzen verdankt man eine größere Zahl besonders rotstichiger Schwefelfarbstoffe der Phenazinreihe, deren Nuancen in der zusatzfreien Polysulfidschmelze bei weitem nicht die Fülle und Röte erreichen, wie mit Kupferzusatz. Über die Art, wie das Metall in dem geschwefelten Farbstoff gebunden wird, ist nichts bekannt; es steht nur fest, daß die Löslichkeit der Farbstoffe in keiner Weise beeinträchtigt wird, trotzdem sich das Metall in der Asche des Farbstoffes nachweisen läßt. Man muß annehmen, daß primär gebildetes Metallsulfid mit dem Schwefelfarbstoff salzartige Verbindungen eingeht.

Kupfer.

Es wird meistens als Sulfat, oft auch als Bronze, also in metallischem Zustande, selten als Oxyd verwendet. Der Kupferzusatz verändert: a) schwärzliche, bläuliche oder sonstige dunkle Farbtöne nach Grün, b) braunrote und violettrote Töne nach Rot, rote nach Gelbrot, blauviolette nach Violettrot. In einem Falle soll der Kupferzusatz die Eigenschaften des Farbstoffes ohne Nuancenverschiebung in günstigem Sinne beeinflussen. (S. 245.)

a) Grüne Farbstoffe.

Das erstemal findet sich die Angabe, daß Kupferzusatz die schwärzliche Farbe des p-Aminophenolschwefelfarbstoffes nach Grün verändert, in einem Patent von *Lepetit*, *Dollfuß* und *Gansser*, *Mailand*[1]. Der Farbstoff — das Verde italiano — entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von 19 Teilen Ätznatron, 17 Teilen Wasser, 17,5 Teilen Schwefel und 12,5 Teilen p-Nitrophenol unter Zusatz einer Lösung von 4,5 Teilen Kupfersulfat in 30 Teilen Wasser zunächst bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, und dann bis zum Eintrocknen auf 210°. Die Färbungen des Farbstoffes sind nach Angabe der Patentschrift grasgrün und erscheinen auch bei künstlichem Licht nicht wesentlich verändert. Die sonstigen vorzüglichen Eigenschaften, Licht-, Seife- und Laugenechtheit, die damals (1896) noch unbekannte Ätzbarkeit mit starken Oxydationsmitteln machten den Farbstoff zu einer aufsehenerregenden Erfindung, besonders, da man bis dahin nur die unbestimmten dunklen Nuancen der Vidalfarbstoffe besaß. Die Angaben der Patentschrift sind übrigens dahin zu berichtigen, daß das Grün durchaus nicht grasgrün ist, sondern im Gegenteil nur eine recht stumpfe Nuance zeigt; ferner sind die Färbungen weder luft- noch lagerecht, sie vergrauen schon nach einigen Wochen vollständig[2]. Kupferbronze soll übrigens als Zusatz zur Nitrophenolschmelze zu lebhafteren grüneren Tönen führen[3]. Später wurden auch andere Schwefelfarbstoffe der Thiazinreihe unter Zusatz von Kupferbronze[4] dargestellt, z. B. jene aus Oxydinitrodiphenylamin, p-Aminophenol u. a.[5]. Aus den Angaben dieser Patentschrift kann man auch den Einfluß der Kupfermenge auf den Farbton entnehmen: 12,5% des Ausgangsmateriales an Kupferbronze führen zu bläulichgrünen, 37,5% zu olivegrünen und 112,5% zu olivegelbbraunen Tönen in einer Tetrasulfidschmelze bei 170°. Das Ausgangsmaterial für Immedialschwarz, bei Gegenwart von 10% Kupferbronze verschmolzen, gibt bei 160° einen bläulichgrünen, in dunkleren Tönen grün- bis grünschwarzen, mit 40% Kupferbronze jedoch einen rotbraunen Schwefelfarbstoff[6].

Auch die Indophenole liefern in der kupferhaltigen Polysulfidschmelze grünere Nuancen: Dialkylaminooxydiphenylamin (Immedialreinblaubase) gibt mit 20% Kupfersulfat Blaugrün statt Blau[7], ebenso seine Sulfosäure (mit Sulfit erhalten[8]) mit 25% Kupfersulfat ein gelbstichiges Grün[9]. Hierher gehören auch die mit 12 bis 20% Kupfersulfat oder mit 5% Kupferbronze

---

[1] D. R. P. 101 577.

[2] Siehe auch D. R. P. 123 569, grüner Farbstoff aus Nitrophenol ohne Kupfer.

[3] Anmeldung G. 14 885.

[4] Die Kupferbronze wird fabriksmäßig durch Ausfällen aus Kupfersalzlösungen mittels eingetauchter Eisenstäbe erhalten, die zur Vermeidung von Verunreinigungen mit Filtrierpapier umwickelt werden. Der niedergeschlagene Kupferschlamm wird zur Erlangung des gewünschten Farbtones mit Fett oder Paraffin erhitzt.

[5] D. R. P. 148 024.

[6] D. R. P. 194 199.

[7] D. R. P. 129 540.

[8] D. R. P. 129 024.

[9] D. R. P. 135 410.

erhaltenen grünen Schwefelfarbstoffe aus den Indophenolen: Phenyl- oder Tolyl-1-naphthylamin-6 : 7- oder 8-sulfosäure[1] bzw. aus α-Naphthyl-p-toluolsulfamid[2] plus p-Aminophenol. Eine ausgedehntere Anwendung hat der Kupferzusatz in diesen Farbstoffreihen nicht gefunden, da mit der Veränderung der Nuance von schwarz oder blau nach grün zugleich die Echtheiten oft in ungünstigem Sinne beeinflußt werden.

b) Rote Farbstoffe.

Die wichtigste Anwendung findet der Kupferzusatz bei der Polysulfidschmelze der Azine. Ausgehend von den wenig günstigen Resultaten, die durch Nachbehandlung der trübroten Färbungen der Azinschwefelfarbstoffe mit Kupfersalzen erzielt wurden, versuchten die *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst*[3] mit Erfolg den Kupferzusatz zur Schmelze selbst, und erhielten so in wesentlich leichter erfolgender Bildung[4] viel klarere und bedeutend lichtechtere Farbstoffe als ohne Kupferzusatz. Die Nuancenverschiebungen entstehen, man könnte sagen durch eine blau-eliminierende Wirkung; es werden in der Tat auch die violetten Schwefelfarbstoffe der Azinreihe durch Kupferzusatz zur Schmelze bedeutend röter. Zugesetzt wird das Kupfer als Metall oder als Salz in Mengen von 50 bis 75% des Ausgangsmateriales; mit gleichem Erfolg wurden übrigens auch Kupferspäne oder in die Schmelze eingehängte Kupferplatten oder sehr zweckmäßig eine Kupfersulfidpaste verwendet, die durch Fällen einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat mit Schwefelnatrium erhalten wird.

Die Wirkungsweise des Kupferzusatzes wird aber besonders rätselhaft durch die Tatsache, daß es in manchen Fällen völlig gleichgültig ist, ob man das Kupfer vor oder nach beendeter Polysulfideinwirkung zusetzt[5].

Die nach rötlich oder Braun ziehende Wirkung des Kupferzusatzes äußert sich übrigens auch in der Thiazinreihe: Der Farbstoff aus dem Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol mit o-Aminophenol färbt schwarz[6], mit Kupferzusatz dargestellt braun[7]; allerdings besteht in dieser Schmelze das Schwefelnatrium-Schwefelverhältnis 103 : 12, so daß vielleicht auch die alkalische Verkochung die Entstehung der braunen Farbstoffe verursachen könnte[8].

Schließlich ist in einem Falle beobachtet worden, daß der Kupferzusatz die Nuance wenig veränderte, wohl aber die Eigenschaften des Farbstoffes verbesserte. Die Immedialschwarzschmelze, unter Zusatz von Kupfersulfat ausgeführt, gibt nur statt des Blauschwarz ein grünstichiges Schwarz; die Oxydationsfähigkeit des Farbstoffes auf der Faser mit Wasserstoffsuperoxyd ist aber aufgehoben[9].

[1] D. R. P. 162 156.
[2] D. R. P. 187 823.
[3] D. R. P. 171 177.
[4] D. R. P. 177 709.
[5] D. R. P. 179 021 und 177 493.
[6] D. R. P. 113 418.
[7] D. R. P. 194 198.
[8] Vgl. D. R. P. 112 484.
[9] Anmeldung B. 29 055.

Zink.

Zusatz von Zinksulfat fand bisher fast ausschließlich Anwendung bei der Bildung von Schwefelfarbstoffen, die aus peri-Naphthalinderivaten dargestellt werden. Ebensowenig wie beim Kupfer weiß man hier, wie das Zink in das Farbstoffmolekül eintritt; vermutlich kondensiert das Metall die bei niedriger Temperatur gebildeten farbschwachen Produkte zu den größeren Molekülen der Farbstoffe selbst. Damit stünde die bei Zinkzusatz häufig beobachtete Zunahme der Färbekraft im Einklang, sowie die Tatsache, daß auch viele andere Metalle, z. B. die wertlosen Abfallprodukte der Thorfabrikation, die Cer-Lanthan-Didymsalze, aber auch Tonerdeverbindungen, oft dieselbe Wirkung tun. Ohne die Wirkung abzuschwächen, kann das Zink auch der Schmelze erst nach der ersten Einwirkung des Polysulfids zugesetzt werden. 1 : 8-[1] ebenso wie 1 : 5-Dinitronaphthalin und ihre Umwandlungsprodukte mit Sulfiten[2] geben, bei Gegenwart von 80% Chlorzink mit Polysulfid verschmolzen, kräftige bräunlichschwarze bzw. blaustichigschwarze, volle violettrote oder violettbraune Schwefelfarbstoffe; auch das Naphthazarinzwischenprodukt[3] (150 Teile $ZnCl_2$ auf 1000 Teile Substanz) führt so zu einem kräftigen blauvioletten Farbstoff, der auf der Faser durch Nachbehandlung mit Kupfersalzen tiefschwarz wird und während des Färbens gegen die Einwirkung das Luftsauerstoffes unempfindlich ist, während ohne Chlorzink[4] ein graublauer Farbstoff entsteht, der durch Kupfern auf der Faser blauschwarz wird. Mit Hilfe verdünnter Säuren läßt sich den ausgefällten Farbstoffen das Zink zum größten Teil entziehen[5].

Die peri-Aminonaphtholsulfosäuren[6], 1 : 8-Dioxy- und Amino-1 : 8-dioxynaphthylaminsulfosäuren[7] geben, mit Polysulfid verschmolzen, Rohprodukte, aus denen nach einem umständlichen Verfahren der in ihnen enthaltene wertvolle blaue Farbstoff extrahiert werden muß; Zinkzusatz zur Schmelze verhindert aber nicht nur die Bildung der braunfärbenden Nebenprodukte, sondern bewirkt zugleich, daß der gewünschte blaue Farbstoff in völlig reiner Form erhalten wird[8].

Chrom.

Es ist nur ein Fall veröffentlicht[9], in dem das Indophenol aus p-Aminophenol und o-Toluidin[10] mit Schwefel und Chromoxyd bei 190 bis 200° verschmolzen wird; der Chromzusatz soll zur Erzeugung lebhafter Nuance und eines roten Stiches dienen.

[1] D. R. P. 125 667.
[2] D. R. P. 79 577.
[3] D. R. P. 114 267.
[4] D. R. P. 114 266.
[5] D. R. P. 127 090.
[6] E. P. 17 738/95.
[7] Erhalten nach D. R. P. 113 335, verschmolzen bei Chlorzinkgegenwart in D. R. P. 122 047.
[8] D. R. P. 116 655.
[9] E. P. 12 879/03.
[10] Siehe D. R. P. 199 963.

Mangan[1].

Auch hier ist nur ein Fall in der neueren Patentliteratur bekannt, nach dem das bis dahin nicht mit befriedigendem Resultate verschmolzene Leukoindophenol aus p-Phenylendiamin und Phenol durch Zusatz von 5—10% Mangansulfat oder der entsprechenden Mangandioxydmenge in einen wertvollen indigoblauen Farbstoff verwandelt wird[2].

Eisen

soll, der Immedialschwarzschmelze zugesetzt, die Lager- und Luftechtheit erhöhen; merkwürdig ist allerdings, daß der so erhaltene echtere, also widerstandsfähigere Farbstoff auf der Faser durch Nachbehandlung mit Wasserstoffsuperoxyd zerstört wird[3].

IX. Aufarbeitung und Reinigung der Schmelze und die Veränderung fertiger Schwefelfarbstoffe.

Allgemeines.

Solange man nicht imstande ist, alle Schwefelfarbstoffe durch Schwefelung des reinen Ausgangsmateriales mit der theoretisch nötigen Schwefelmenge, oder, ausgehend von geschwefelten Komponenten, durch Kondensation oder auf irgendeinem anders gearteten synthetischen Wege darzustellen, also vielleicht in der Art, wie man Azo- oder Triphenylmethanfarbstoffe erzeugt, — so lange wird es stets nötig sein, die Schwefelfarbstoffe nach vollendeter Bildung zu reinigen. Die Aufarbeitung der Schwefelfarbstoffe ist demnach auch zugleich ihre Reinigung. Die synthetische Darstellung von Schwefelfarbstoffen ist allerdings nach den Clayton-Verfahren (S. 44), besonders aber nach den Verfahren der *Bad. Anilin- und Sodafabrik* (S. 48) gelungen, d. h. man kennt den Bau des Zentralgebildes; die Art seiner weiteren Verkettung, und vor allem die Molekulargröße der einzelnen Schwefelfarbstoffe ist aber unbekannt; doch ist es immerhin bezeichnend, daß die so erhaltenen Farbstoffe in den meisten Fällen hinreichend rein sind, so daß ihre Aufarbeitung sehr einfach nur im Filtrieren und Trocknen des Produktes besteht. Doch ist die Zahl dieser Farbstoffe, besonders jener, die wirklich Handelsprodukte sind, sehr gering; die weitaus größte Zahl der Schwefelfarbstoffe erhält man in der Rohschmelze in Form grober poröser Stücke, die sehr viel anorganische Salze, beigemengten Schwefel, vor allem aber geschwefelte Nebenprodukte enthalten, die zum Teil beim Färben mit auf die Faser gehen und die Nuance trüben. Es handelt sich bei den Aufarbeitungs- und Reinigungsverfahren demnach hauptsächlich darum, den Farbstoff von diesen Nebenbestandteilen zu befreien. Die Reinigungsverfahren sind daher Lösungs- und Fällungsreaktionen, von denen man festgestellt hat, daß sie Farbstoff

[1] Vgl. Chem.-Ztg. **1907**, 949, *F. Croner*.
[2] D. R. P. 222 406.
[3] Anmeldung **C.** 10 475.

und Nebenprodukt in verschiedener Weise beeinflussen. Früher waren übrigens die Reinigungsverfahren komplizierter, da man heute in der Rückflußkühlerschmelze und in der genaueren Dosierung der schwefelnden Materialien, sowie in der Wahl geeigneter Zusätze eine Reihe vorbeugender Maßregeln besitzt, die besonders die Bildung mitfärbender Nebenprodukte verhindert. Schließlich gelang es auch, durch nachträgliche Oxydation, Alkylierung oder Halogenisierung die Nuance, und durch andere Maßnahmen die Form der Schwefelfarbstoffe in gewünschter Richtung zu verändern. Es wird demnach bei der Aufarbeitung der Schwefelfarbstoffe zu berücksichtigen sein:

1. Reinigung der Schmelze oder des Farbstoffes.
2. Verbesserung der Nuance des fertigen Farbstoffes durch Nachbehandlung mit verschiedenen Agentien.
3. Veränderung der physikalischen Beschaffenheit des Farbstoffes.

1. Reinigung der Schmelze oder des Farbstoffes.

Ergeben die Proben die Beendigung der Schmelze (sei es im Kessel, Trockenschrank oder Backofen), so kann, wie wir wissen, der Farbstoff entweder direkt verwendet werden, oder er wird zwecks Reinigung gelöst, am besten in Wasser bei Kochtemperatur, allenfalls unter Zusatz von Schwefelnatrium, in einem Rührkessel mit Dampfmantel. Die Lösung wird filtriert; in der Filterpresse werden die aus dem Schwefelnatrium herrührenden Verunreinigungen, ferner unangegriffenes Ausgangsmaterial und Schwefel, bzw. wenn es sich um eine Schwefelschmelze handelte, nicht gelöste Thiokörper zurückgehalten. Dieser Filtrierprozeß kann unter Umständen eine recht unangenehme Arbeit werden, wenn die Leukoverbindung, als die der Schwefelfarbstoff sich meistens in Lösung befindet, sehr leicht oxydierbar ist, oder wenn die Schmelze einen bedeutenden Polysulfidüberschuß enthält. In beiden Fällen scheiden sich in Berührung mit Luft feine Farbstoff- bzw. Schwefelpartikelchen ab, die die Poren der Filtertücher verstopfen und ein weiteres Filtrieren unmöglich machen. Bei rechtzeitiger Erkennung dieser Eigenschaft der Farbstofflösung läßt sich durch Zusatz von Schwefelnatrium oder Natriumsulfit der fein verteilte Farbstoff reduzieren bzw. der Schwefel lösen; zuweilen hilft auch mechanisches Durchrühren der Farbstofflösung mit Sägemehl u. dgl., um den Schwefel zusammenzuballen und niederzuschlagen. Aufkochen oder stärkeres Verdünnen haben öfter noch denselben Erfolg. Nach den Angaben einer Patentschrift[1] kann man auch durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure einen Teil des Schwefels herausfällen (vorausgesetzt natürlich, daß der Farbstoff nicht ebenfalls ausfällt) und dann filtrieren. Schwefelschmelzen, deren alkalische Lösungen naturgemäß einen großen Überschuß von Schwefel in Polysulfidform enthalten, da die Thiokörper mit der doppelten bis dreifachen Menge Schwefelnatrium gelöst werden, kann man in dieser verdünnten alkalischen Lösung, man könnte sagen umgekehrt, vom Farbstoff befreien[2], indem man diesen fraktionierend mit Kohlensäure, Luft, Salzsäure

[1] D. R. P. 138 104.
[2] D. R. P. 156 177.

oder Soda fällt; der Schwefel bleibt dabei in den meisten Fällen noch in Lösung.

Eine filtrierte Farbstofflösung enthält den Farbstoff, die anorganischen Salze und die meist leicht löslichen geschwefelten und ungeschwefelten Nebenprodukte. Das Ausfällen des Schwefelfarbstoffes mit Salz, Erdalkalisalzen[1], Kohlensäure, Essigsäure oder Mineralsäuren, Bicarbonat, Salmiak usw., richtet sich vollständig nach den Eigenschaften des betreffenden Farbstoffes, besonders nach der Leichtigkeit, mit der er in die unlösliche Form der Farbsäure übergeht. Allgemeine Angaben lassen sich nicht machen, da zwar die Zahl der Fällungsmittel eine begrenzte ist, nicht aber die Art ihrer Anwendung, weil dabei auch noch andere Momente (z. B. die Temperatur, bei der der Farbstoff gefällt wird) in Betracht kommen.

Besonders das Ausfällen mit Luft kann vielfach variiert werden; es ist z. B. durchaus nicht gleichgültig, ob man in die 0°, 20°, 50°, 80° warme oder in die kochende Lösung Luft einleitet; in letzterem Falle kann durch die intensive Oxydationswirkung eine empfindliche Nuance völlig zerstört werden. Der nach einem Höchster Verfahren[2] aus Aminooxydiphenylamin gebildete blaue Farbstoff wird z. B. so aufgearbeitet, daß man den Kesselinhalt verdünnt, die Leukoverbindung des Farbstoffes mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt, die Paste mit Wasser und Lauge zu einem Brei anrührt und in diesen so lange Luft einleitet, bis der gesamte Farbstoff als wasserunlöslicher blauer Niederschlag abgeschieden ist[3]. Man fällt mit Luft, wenn man salzfreie Produkte haben will; die Fällung mit Salz oder Säure führt zu salzhaltigen Farbstoffen, ist aber billiger. Sonst finden sich in den Patentschriften aus leicht begriflichen Gründen über die Aufarbeitungsmethode kaum irgendwelche mehr als allgemein gehaltene Angaben. Die geringen oft nebensächlich erscheinenden Modifikationen der Aufarbeitung bedingen oft, besonders bei den empfindlichen Nuancen, z. B. der Indone und anderer blauer Farbstoffe, einzig und allein die Erzielung der gewünschten Nuance.

Häufig sind die Schwefelfarbstoffe selbst in Salzwasser unlöslich, während sich die Nebenprodukte lösen; man rührt dann z. B. den Rückstand einer Alkoholschmelze, nach Abdestillieren des Alkohols bei 80°[4], mit Salzwasser an, kocht auf und filtriert; im Filtrate sind, wodurch man sich durch eine Ausfärbung überzeugen kann, mißfarbig trüb färbende Produkte, während der Rückstand, allenfalls nach nochmaligem Lösen in Schwefelalkali und Ausfällen des Farbstoffes, diesen in reiner Form enthält. Man kann aber auch den schmierigen Rückstand der Spiritusschmelze manchmal, wenn eine weitere Reinigung nicht nötig ist, mit so viel calciniertem Glaubersalz und Soda versetzen, daß die Masse fest und mahlfähig wird, und den Farbstoff direkt so verwenden[4].

Von den wenigen in der Patentliteratur beschriebenen Spezialmethoden

---

[1] D. R. P. 131 717.

[2] D. R. P. 179 884.

[3] Eine andere Luftfällung bei Gegenwart von NaOH siehe D. R. P. 140 792, oder Kochsalz: D. R. P. 139 099.

[4] D. R. P. 140 963. (*Cassella*) = E. P. 9968/02 der *Basler Chem. Ind. Ges.*

zur Reinigung von Schwefelfarbstoffen sind besonders jene zur Reinigung des Immedialreinblau hervorhebenswert. Das erste Verfahren[1] beruht auf der Beobachtung, daß Leukoimmedialreinblau Salze gibt, die in salzfreiem Wasser löslich sind, während die Nebenprodukte auch als Leukoverbindungen gar keine Salze zu bilden vermögen[2]. Man löst die Reinblauschmelze in Wasser und fällt die Leukoverbindung des Farbstoffes mit Salzsäure aus; dann bestimmt man genau die Salzsäuremenge, die nötig ist, um die Leukobase bei 60° als salzsaures Salz eben noch vollständig in Lösung zu bringen; bei Zugabe der so gefundenen nötigen Menge Salzsäure bleiben nur die Nebenprodukte ungelöst; man filtriert und fällt im Filtrat das Chlorhydrat der Reinblau-Leukoverbindung mit Salzwasser. — Das zweite Verfahren[3] beruht auf der Fähigkeit des Immedialreinblau, mit Bisulfit wasserlösliche krystallisierte Verbindungen zu geben. Man fügt der Lösung der Rohschmelze so lange Bisulfitlösung hinzu, bis sich der Auslauf einer Probe auf Filtrierpapier mit Oxydationsmitteln nicht mehr blau färbt, bis also der ganze Farbstoff ausgefällt ist. Im Niederschlag befindet sich nunmehr die gesamte organische Substanz der Rohschmelze. Man löst ihn in Bisulfitlauge, erwärmt schließlich auf 90° und filtriert von den Nebenprodukten ab, die keine Bisulfitverbindungen geben[4]. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Nebenfarbstoffe sind ihrerseits auch verwendbar; sie besitzen die Eigenschaft, in der Flotte nur schwer zu Leukoverbindungen reduzierbar zu sein, so daß sich die Nuance der Färbungen schon im Bade gut beurteilen läßt. Aus der Bisulfitlösung des Reinblau krystallisiert die Verbindung zum Teil aus, wird vollends ausgesalzen, filtriert und durch kurzes Digerieren mit Lauge zerlegt. Als Bisulfitverbindung geht das Reinblau auch auf Wolle (siehe S. 51).

Der oft störende Gehalt der Schwefelfarbstoffe an freiem Schwefel soll nach einer Patentschrift[5] behoben werden, wenn man die Lösung der Rohschmelze zunächst mit Erdalkalisalzen, z. B. Bariumchlorid, Calciumchlorid usw. fällt; Schwefel und Verunreinigungen sollen in Lösung bleiben; ersterer allerdings nur dann, wenn während der Fällung der Luftzutritt abgeschlossen wird. Abgesehen davon, daß letzteres im großen kaum vollständig möglich sein dürfte, wird das Verfahren wohl kaum angewendet, weil das unlösliche Erdalkalisalz nachträglich durch eine große Anzahl von Operationen in den verwendbaren Farbstoff übergeführt werden muß. Das Auskochen der Schmelze mit Alkohol, um sie zu reinigen (Nr. 152, S. 392, vgl. S. 219) scheint sich nicht eingeführt zu haben.

2. Veränderung der Nuance des Schwefelfarbstoffes in Substanz.

Im Kapitel Konstitution wurde bereits auf die Äthylierbarkeit der Schwefelfarbstoffe auf Grund ihrer Mercaptannatur hingewiesen (S. 85). Man erhält diese Alkylderivate, indem man die mit etwas Schwefelnatrium

[1] D. R. P. 136 188.
[2] Vgl. auch F. P. 303 524.
[3] D. R. P. 135 952.
[4] Vgl. F. P. 308 669, Thiosulfonate.
[5] D. R. P. 131 757.

versetzten Lösungen der Schwefelfarbstoff-Leukoverbindungen in der Kälte mit Alkylierungsmitteln schüttelt[1]. So liefern z. B. die Schwefelfarbstoffe aus:

m-Kresol[2], benzyliert, einen braunen Farbstoff; Dinitrophenol[3], benzyliert, einen blauschwarzen Farbstoff; Verde italiano[4] gibt, auf der Faser benzyliert, ein blaustichiges Grün; ebenso behandelt geben: m-Kresol[2], Rotbraun; Dinitrophenol[3], Blauschwarz; p-Aminoacetanilid[5], Braunorange. Diese Farbstoffe besitzen, wie aus einem Vergleich mit den nicht alkylierten hervorgeht, nicht nur wesentlich andere, zum Teil lebhaftere und vollere, sondern, wie die Patentschrift angibt, auch echtere Nuancen.

Über die Alkylierung mit anderen Mitteln, z. B. mit Phenylbenzyldimethylammoniumchlorid[6] usw., wurde schon berichtet. Man wendet letzteres in einer Menge von 4% des Farbstoffgewichtes bei Gegenwart von 5% Natronlauge von 40° Bé an und wählt deshalb die Ammoniumverbindung, weil diese erst in der heißen Flotte in tertiäre Base + Benzylchlorid zerfällt, so daß der stechende Geruch des Benzylchlorids, seine Wasserunlöslichkeit, Flüchtigkeit usw., Eigenschaften, die der Einführung des Benzylchlorids zur Alkylierung auf der Faser in die Praxis Schwierigkeiten bereiten, den Patentangaben zufolge sich nicht unangenehm bemerkbar machen.

Anders ist es natürlich, wenn man die Rohschmelze mit Äthylalkohol unter normalem Druck kocht. Der Alkohol wirkt dann nicht alkylierend (siehe Alkoholschmelze), sondern nur als Extraktionsmittel[7]. Man kann auf diese Weise die Rohschmelze, z. B. des Dinitrooxydiphenylamins, seiner Sulfo- und Carbonsäuren, von einer Anzahl jener zugleich entstehenden geschwefelten Nebenprodukte befreien, so daß die erhaltenen Rückstände nicht mehr schwarz, sondern blau färben. Auch die Löslichkeitseigenschaften und die Farbe der so aus dem Gemenge herausgeholten reinen Farbstoffe sind völlig andere. Dieses Extraktionsverfahren kann als Vorläufer der Alkoholschmelze[8] betrachtet werden. (Siehe vorige Seite.)

Nicht nur durch Alkylierung, sondern auch durch Oxydation in Substanz und auf der Faser lassen sich klarere (in vorliegendem Falle blauere) Nuancen erzielen, z. B. durch Behandlung der Schwefelfarbstoffe in wässerig alkalischer Lösung bei Gegenwart oder Abwesenheit von unterchlorigsauren Salzen mit Oxydationsmitteln[9] (siehe auch F. P. 308 669 Nr. 529, S. 464).

Schließlich werden nach einem neueren Verfahren der Firma *Cassella*[10] fertige Schwefelfarbstoffe, vor allem jene, die sich vom Aminooxydiphenylamin durch Kern- oder Aminogruppensubstitution ableiten, durch Halogeni-

---

[1] D. R. P. 131 758.
[2] D. R. P. 102 897.
[3] D. R. P. 98 437.
[4] D. R. P. 101 577.
[5] D. R. P. 82 748.
[6] D. R. P. 134 176; siehe Ber. **10**, 2079.
[7] D. R. P. 109 456.
[8] D. R. P. 132 424; siehe auch 140 963.
[9] Anmeldung G. 15 020.
[10] D. R. P. 211 837.

sierung in wesentlich anders färbende klare, wasch-, licht- und chlorechte Produkte übergeführt. Die Halogenisierung darf natürlich nicht so weit gehen, daß sie zu Spaltungsprodukten führt[1]. Man löst z. B. Immedialreinblau in der 10fachen Menge Ameisensäure und behandelt so lange mit Chlor, bis die Gewichtszunahme die Hälfte beträgt; oder man bromiert in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Jod als Überträger usw. Zuweilen muß man allerdings, um die Reaktion zu mildern, mit Eis kühlen. Die Farbstoffe resultieren nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Waschen mit Sodalösung in sehr guter Form.

3. Veränderung der physikalischen Beschaffenheit von Schwefelfarbstoffen.

Die Schwefelfarbstoffe, wie man sie aus ihren Lösungen durch Ausblasen mit Luft oder durch Ansäuern erhält, sind wasserunlöslich und in dieser Form für manche Zwecke, z. B. für den Druck, nicht verwendbar. Trocknet man sie jedoch ein (statt zu fällen), so wirkt ihr Gehalt an freiem Schwefelalkali oft ebenfalls störend. Die Überführung der Farbstoffe in lösliche Form bzw. ihre Reinigung geschieht nun, wie schon *Vidal* bei den Cachou-de-Laval-Farbstoffen[2] zeigte, am besten durch Behandlung mit Sulfiten. Das Verfahren[3], das eine Überführung der Schwefelfarbstoffe in die Thiosulfosäuren[4] ihrer Leukoverbindungen[5] bezweckt, besteht darin, daß man die Niederschläge der neutral gewaschenen freien Farbsäuren (erhalten durch Fällen der Farbstofflösungen mit freien Säuren) mit neutralen Sulfiten oder mit Bisulfit behandelt. Man läßt z. B. 100 kg eines 12- bis 15proz. Farbstoffbreies mit 50 kg krystallisiertem Na_2SO_3 3 Tage stehen und trocknet die filtrierte Lösung bei 50 bis 55° ein. Die Farbstoffe sind in dieser Form ihrer Leukoverbindungen sehr leicht in Wasser, sogar in verdünnten Säuren löslich, sind frei von Schwefel, Sulfiden und Polysulfiden, und lassen sich durch Kochen mit verdünnten Säuren in ihrer ursprünglichen Form wieder herstellen. Außerdem werden ihre Nuancen durch den gleichzeitig stattfindenden Reinigungsprozeß bedeutend klarer und tiefer[6]. Dreizehn Jahre später erfuhr das Verfahren eine Erweiterung[7] insofern, als die durch Kochen der unlöslichen Schwefelfarbstoffe mit Sulfit erhaltenen filtrierten flaschengrünen Lösungen, mit irgendeinem Oxydationsmittel, z. B. Wasserstoffsuperoxyd, unterchlorigsaurem Natrium, Persulfat, Luft usw. versetzt wurden, um so zu Farbstoffen zu gelangen, die für manche Spezialzwecke, z. B. für die Papier- und Chromlederfärberei, besonders geeignet waren. Die oxydierten Sulfitlösungen (das Oxydationsmittel ruft keine Fällung, sondern nur eine Vertiefung der Färbung hervor) werden durch Metallsalze gefällt, und die so erhaltenen Verbindungen

[1] *Gnehm* und *Kaufler:* Ber. 37, 2617.
[2] F. P. 98 915.
[3] D. R. P. 88 392, 91 720.
[4] E. P. 15 413 und 16 414 von 1900.
[5] D. R. P. 146 797.
[6] Vgl. F. P. 308 669, Thiosulfonate, S. 48.
[7] D. R. P. 209 850.

kommen als stark konzentrierte Lösung oder eingedampft als Pulver in den Handel.

Die Überführung der Schwefelfarbstoffe in lösliche Form kann auch durch Eindampfen ihrer Farbsäuren (Disulfide) mit Schwefelnatrium erfolgen, oder in dem Spezialfalle[1] des unlöslichen Echtschwarzfarbstoffes B[2] durch bloßes Digerieren mit NaOH von 40° Bé bei etwa 93° und Eindampfen der Lösung erreicht werden (Echtschwarz BS).

Ein neueres Verfahren[3] erreicht die leichte Alkali-, zum Teil sogar Sodalöslichkeit der Schwefelfarbstoffe durch Eintrocknen der freien Farbsäuren mit Glukose im Vakuum bei annähernd 140°. Lauge wird bei diesem Verfahren nicht angewendet, weil hier eine energische Reduktion (Glucose plus Lauge) zu durchgreifenden Veränderungen führen würde. Der Färber wird durch die Lieferung dieser löslichen Produkte entlastet, da er sie bis dahin selbst aus den unlöslichen Schwefelfarbstoffen des Handels durch Kochen mit Glucose und Lauge darstellen mußte und naturgemäß selten gleichartige Produkte erhielt. Die ursprüngliche Echtschwarzfärbevorschrift wird den Vorteil löslich gemachter Farbstoffe dartun: Der Farbstoff[4] mußte seiner Unlöslichkeit wegen mit der 50fachen Sodamenge und mit der 3fachen Traubenzuckermenge in kochender Flotte 1 Stunde gefärbt werden.

Zum Schluß dieses Abschnittes sei auf einige Verfahren hingewiesen, die dazu dienen: 1. die unerwünschte Selbsterwärmung mancher Schwefelfarbstoffe (S. 205) während des Lagerns zu vermeiden; 2. besondere Handelsmarken zu erzeugen. Zur Selbsterwärmung neigen z. B. die Schwefelfarbstoffe aus Aminodinitrodiphenylamin[5]; in nicht ganz dicht schließenden Fässern, in denen solche Farbstoffe in fein gemahlenem Zustande einige Monate lagerten, wurden Temperaturerhöhungen bis zu 80° beobachtet. Abgesehen von der hierdurch bedingten Feuersgefahr sind natürlich die Farbstoffe, wenn nicht völlig zerstört, so doch in ihrer Nuance wesentlich geschädigt. Man vermeidet diese Erscheinung dadurch, daß man von vornherein die Oxydation künstlich herbeiführt und den Farbstoff so in stabile Form bringt[6]. Der Farbstoff wird mit 10% Wasser versetzt, auf 50° vorgewärmt, gemahlen und mehrere Tage gerührt oder auf Halden gewendet. Man erzielt dadurch eine beschleunigte kontrollierbare Erwärmung bis auf nicht ganz 100°; nach etwa 3 Tagen ist die Umwandlung vollendet, und der Farbstoff zeigt neben etwas veränderten physikalischen Eigenschaften keine Veränderung der Nuance; es erfolgt keine Abscheidung von Schwefel und der eingetretenen Abnahme der Färbekraft entspricht eine der Sauerstoffaufnahme äquivalente Gewichtszunahme.

[1] D. R. P. 88 847.

[2] D. R. P. 84 989.

[3] D. R. P. 198 691; siehe auch D. R. P. 85 328 und F. P. 301 419 = Anmeldung A. 7086, Verwendung von Glukose und Lauge als Lösungsmittel für Schwefelfarbstoffe in Färberei und Druckerei.

[4] D. R. P. 84 989.

[5] D. R. P. 144 119.

[6] D. R. P. 140 610; siehe auch 137 784.

Für manche Färbereizwecke ist es erwünscht, die Schwefelfarbstoffe in sehr konzentrierter flüssiger Form zu erhalten. In dieser Form lassen sie sich leichter verarbeiten, brauchen weniger Schwefelnatrium zum Lösen und sind oft auch kalt färbbar. Man erhält sie in diesem Zustande[1] durch Zufügen von so viel Schwefelnatrium zum Farbstoff, daß weder Lösung noch Festwerden der Masse eintritt. Es dürfte sich bei dieser Operation zunächst um die Bildung eines leicht löslichen Salzes handeln, das durch einen geringen Schwefelnatriumüberschuß, der aussalzend wirkt, in ein schwer lösliches basisches Salz übergeht. Zur Feststellung des Optimums der Dünnflüssigkeit bedient man sich eines Viscosimeters.

Ähnlich kann man Schwefelfarbstoffe durch Behandlung mit einer konzentrierten Lösung von Na_2S_2 in flüssige oder pastöse Form überführen[2].

[1] Anmeldung F. 19 945, Kl. 8 m, 1905.
[2] Anmeldung A. 14 985. Kl. 8 m, 1908.

Das Färben der Schwefelfarbstoffe.

Allgemeines.

Die Schwefelfarbstoffe, die gewöhnlich zu den substantiven (also ohne Beizmittel auf Baumwolle ziehenden) Farbstoffen gezählt werden, sind dies eigentlich im strengen Sinne des Wortes nicht, da 1. viele auch Wolle färben, 2. die meisten nicht „in Substanz" (als „Farbstoff") auf die Faser gehen, sondern als Leukoverbindungen. Damit nähern sie sich den Küpenfarbstoffen. Mit diesen haben sie außerdem gemeinsam die vorzüglichen Echtheitseigenschaften sowie die Eigenschaft, in kolloidaler Form auf die Pflanzenfaser zu gehen[1], mit den substantiven Farbstoffen verbindet sie anderseits wieder ihre Fähigkeit, durch Nachbehandlung ihrer Färbungen auf der Faser mit Metallsalzen in ihren Echtheitseigenschaften verbessert zu werden. Sie nehmen demnach zwischen Küpen- und substantiven Farbstoffen eine Zwischenstellung ein (S. 94 u. 236).

Ein Farbstoff entsteht aus einem tinktoriell indifferenten Körper A durch Eintritt einer oder mehrerer chromophorer Gruppen B; das so resultierende Chromogen geht durch Erwerb salzbildender (auxochromer) Gruppen C in den Farbstoff über.

A kann jeder organische Körper sein; als B kommen für uns vor allem die schwefelhaltigen Atomgruppierungen, wie $=C—S$, $=N—S$, $—S—S—$ u. a. in Betracht[2]. Von Wichtigkeit sind jedoch auch die chromophoren Gruppen der Chinonimid- (Indophenol-, Azin- usw.) Farbstoffe, die mit jenen vereint im Schwefelfarbstoffmolekül vorkommen können. C sind die auch in sämtlichen anderen Farbstoffklassen als salzbildende Gruppen auftretenden Reste OH, NH_2, aber auch die Hydrazin- und Hydroxylamingruppe[3].

Der Eintritt von Schwefel in das Molekül bewirkt häufig die Eigenfärbung vorher ungefärbter Körper; $C=S$, der kräftigere Chromophor als $C=O$, verursacht z. B. die rote Färbung des Thiofluorenons, während Fluorenon selbst gelb ist; Benzophenon und Acetophenon sind ungefärbt, Thiobenzophenon[4] und Thioacetophenon[5] dagegen blau. Das farblose Phenyl-

---

[1] *Biltz:* Ber. **38**, 2963.

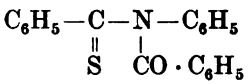
[2] *R. Meyer:* Naturwissenschaftl. Rundschau **1900**, 466.

[3] *Nölting:* Chem.-Ztg. **1910**, 931 und 1016. Siehe auch *H. Kauffmann:* Die Auxochrome, Chem. techn. Vorträge 1907, 12. Bd. Heft 1—3.

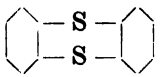
[4] Ber. **29**, 2944.

[5] Ber. **28**, 895.

acenaphthylmethan geht durch Erhitzen mit Schwefel in einen gelben Kohlenwasserstoff $C_{57}H_{36}$ und eine rote schwefelhaltige Verbindung $C_{38}H_{24}S$ über[1]. Benzanilidimidchlorid ist farblos, mit Kaliumthiobenzoat entsteht die rote Verbindung[2]



Thianthren:



löst sich tiefblau in Schwefelsäure. Siehe auch die Einwirkung von Schwefel und Phosphor auf Di- und Triphenylmethan[3] usw. — S = S (mehr noch Se_2) besitzt ebenfalls stark chromophoren Charakter; auch hier ist die gelbe Färbung des o-Diaminodiphenylsulfids[4] dem Eintritt dieser Atomgruppierung zu zuschreiben, und es wird daher verständlich, warum die *Möhlau*schen Polysulfide (siehe S. 96) immer gelber werden, je mehr Schwefel in der Polysulfidkette enthalten ist. Über N = S siehe Seite 78, Acrithiol[5].

Die Art der Befestigung der Farbstoffe auf der Faser ist für sich Gegenstand einer umfangreichen Literatur. Der erste Versuch, eine „Färbetheorie" aufzustellen, dürfte von *P. A. Bolley*[6] stammen; die interessante Arbeit ist im Chem. Centralbl. 1859 auszugsweise wiedergegeben. Auf die neueren Arbeiten von *Witt*[7], *Knecht*[8], *C. O. Weber*, *G. v. Georgievics*[9], *Krafft*[10], *Zacharias*[11], *van Bemmelen*, *Müller*[12], *Jakobs*, *Lichtenstein*[13], *W. P. Dreaper* und *A. Wilson*[14], *Higgins*[15], braucht nur verwiesen zu werden, da wir in den beiden Werken von *Pelet Jolivet*[16], besonders aber von *Schwalbe*[11], zwei ausgezeichnete Zusammenstellungen der modernen Forschungsergebnisse besitzen. Ob die Bindung des Farbstoffes durch die Faser chemisch oder physikalisch erfolgt, ist noch nicht entschieden; es dürfte der auch von

---

[1] Bull. Soc. chim. **1904**, 925; siehe auch Zeitschr. f. angew. Chemie **1907**, 436 oben.

[2] *G. S. Jamieson:* Chem. Centralbl. **1904**, I, 1002; vgl. ferner *Hinsberg:* Ber. **42**, 631 und *P. Gucci:* Ber. **17**, 2656.

[3] *R. Meyer:* Ber. **33**, 2570 und 2577.

[4] Ber. **27**, 1807.

[5] Vgl. ferner *H. Rupe* und *G. L. M. Schultz:* Über die chromophore Wirkung des Thiazolringes. Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 397.

[6] Chem. Centralbl. **1859**, 897; siehe auch *Kuhlmann:* Compt. rend. **42**, 673 und 711; **43**, 900 und 950.

[7] Färber-Ztg. **1**, 11 (1890 und 1891).

[8] Ber. **21**, 1556 und **22**, 1120.

[9] Wiener Monatshefte **15**, 705 und **16**, 345; ferner sein Lehrbuch.

[10] Ber. **29**, 1334 und **32**, 1608.

[11] Neuere Färbetheorien, Stuttgart; ferner auch *Zacharias:* Die Theorie der Färbevorgänge, Berlin 1908, worin sich sehr genaue vollständige Literaturangaben finden.

[12] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 251.

[13] 4. Versamml. d. Chem.-Kolorist., Dresden 1909.

[14] Chem. Centralbl. **1909**, II, 1677.

[15] Chem. News **99**, 169; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1913.

[16] Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910.

Gnehm, *Weber*, *Rötheli* u. a. vertretene vermittelnde Standpunkt der richtige sein, nach dem die Färbevorgänge bei den einzelnen Fasergattungen gesondert betrachtet werden müssen, da alles dafür spricht, daß chemische und physikalische Prozesse nebeneinander laufen. Die neuesten Anschauungen sprechen sich speziell bei Baumwollfärbungen für die Kolloidtheorie[1] aus: Nach dieser ist der Färbevorgang eine Adsorptionserscheinung, d. i. nach *Pelet Jolivet* allgemein ausgesprochen, die Eigenschaft eines festen in eine Lösung getauchten Körpers, einen Teil der gelösten Stoffe zurückzuhalten. Solche Erscheinungen wurden zuerst bei den Kolloiden beobachtet.

Kolloide (ebensowohl wie die Faser, nach *Leo Vignon* auch z. B. Stärke[2]) nehmen in gesetzmäßig erfolgender Weise aus verdünnten Lösungen relativ mehr gelösten Stoff auf als aus konzentrierten und halten die zuerst aufgenommenen Anteile sehr fest. Diese Vorgänge bilden nach *van Bemmelen* den Übergang von der mechanischen Bindung zur chemischen Vereinigung; für die Pflanzenfaser sollen chemische Vorgänge übrigens nur eine untergeordnete Rolle spielen.

W. Biltz und Behre unternahmen Versuche[3], um die Kolloidnatur einer Anzahl Immedialfarbstoffe festzustellen.

Sie fanden: Die Lösungen der Farbstoffe (Immedialdirektblau B, Immedialbordeaux G, Immedialschwarz NN, Immedialgelb G) ergaben dialysiert nach 14 Tagen (bis auf Gelb) klare, haltbare, alkalifreie Kolloidallösungen, die sich gegen Elektrolyte ebenso empfindlich erwiesen, wie andere kolloidale Lösungen. Ihre ultramikroskopische Untersuchung ergab kaum Einzelteilchen. Die Adsorptionsverbindungen der Immedialfarbstoffe mit Baumwolle sind wie jene anderer Kolloide von der Konzentration der Lösung (Flotte) abhängig. Hydrogele, wie z. B. Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3, SnO_2, die als Ersatz der Faser dienen können, schlagen die Farbstoffe kalt und warm vollständig nieder usw. Die Untersuchungen ergaben jedenfalls völlige Übereinstimmung zwischen den Lösungen der Schwefelfarbstoffe und jenen anderer Kolloide; sie gleichen sich auch insofern, als die Schwefelfarbstoffe durch andere Kolloide (z. B. Leim, Casein usw.) gefällt werden (gegenseitige Fällbarkeit kolloider Körper[4]).

Nach *Friedländer*[5] ist nun die Fixierung der Schwefelfarbstoffe auf der Faser ein doppelter Vorgang: 1. Es erfolgt chemisch (durch Oxydation) auf der Faser zunächst der Übergang der löslichen Mercaptane in unlösliche Disulfide. 2. Die Substantivität der Schwefelfarbstoffe, also ihre Fähigkeit, auf ungebeizte Baumwolle zu ziehen, ist jedoch einzig und allein physikalisch bedingt durch die Kolloidnatur der Schwefelfarbstoffe in Lösung und hat mit der Natur der Schwefelfarbstoffe selbst nichts zu tun, da z. B. Benzidinfarbstoffe

---

[1] Siehe das Werk „Kolloide" von *R. Zsigmondy*, Göttingen, erschienen in vorliegender Sammlung.

[2] Rev. gén. des mat. color. **1909**, 317.

[3] Ber. **38**, 2973; Chem. Centralbl. **1905**, II, 525.

[4] D. R. P. 225 314.

[5] Zeitschr. f. angew. Chemie **1906**, 615.

ebenso wie manche andere Azofarbstoffe[1] ebenfalls auf ungebeizte Pflanzenfaser ziehen.

Ein Schwefelfarbstoff ist färberisch betrachtet demnach ein Körper mit einer oder mehreren chromophoren Gruppen beliebiger Herkunft, der die Eigenschaft besitzt, ungebeizte Baumwolle zu färben, und dessen wesentliches Kennzeichen gegeben ist durch das Vorhandensein einer oder mehrerer Disulfidgruppen, die die Unlöslichkeit des Schwefelfarbstoffes (seine Waschechtheit) bedingen. Die Disulfide gehen durch reduktive Spaltung in Mercaptane über; letztere sind die Ursache der Schwefelalkalilöslichkeit der Schwefelfarbstoffe, zugleich bedingt die glatte Oxydierbarkeit der Mercaptane die leichte Regeneration der Disulfidform und dadurch die Befestigung des Farbstoffes auf der Faser[2] (vgl. S. 36).

Wertbestimmung der Schwefelfarbstoffe und ihre Einstellung.

Die Wertbestimmung der Schwefelfarbstoffe hat den Zweck, fremde und eigene neue Produkte mit bekannten fremden oder eigenen Farbstoffen zu vergleichen und festzustellen, wie sich die zu vergleichenden Farbstoffe in Intensität, Nuancen und allen sonstigen Eigenschaften zueinander verhalten. Als Vergleichsmomente kommen vor allem in Betracht:

1. Die Stärke (Ergiebigkeit);
2. die Nuance;
3. die Löslichkeit;
4. die Echtheiten.

1. Die Stärke der Schwefelfarbstoffe.

Die Intensität eines Schwefelfarbstoffes ist direkt abhängig von seiner Ergiebigkeit: je größer diese ist, um so geringer ist die Farbstoffmenge, die man zur Erzielung einer Färbung von bestimmter Stärke für dieselbe Färbegutmenge benötigt. Um ein intensives Braun zu erhalten, brauchte man z. B. von einem Farbstoff[3] 40% des Baumwollgewichtes, dasselbe Ausgangsmaterial führt bei richtiger Verarbeitung zu Produkten[4], die in 6- bis 8proz. Färbung schon sehr stark sind. Die älteren blauen bis violetten Farbstoffe nach *Vidal*schem Verfahren[5] mußten 20% stark gefärbt werden, ein violetter Schwefelfarbstoff aus dem Indophenol p-Xylenol + p-Aminophenol[6] ist in 1- bis 2proz. Färbung schon außerordentlich kräftig. *Romolo* schlägt zur Bestimmung der Ergiebigkeit von Schwefelfarbstoffen vor[7], sie als Leukoverbindungen aus der Küpe zu färben, die im Bade verbliebenen Anteile der

---

[1] Zum Beisp. F. P. 337 329.
[2] *Friedländer:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 333.
[3] D. R. P. 144 104.
[4] D. R. P. 152 595 (Immedialcatechu).
[5] D. R. P. 131 567.
[6] D. R. P. 191 863.
[7] Rev. gén. des mat. color. **12**, 105; Zeitschr. f. angew. Chemie **1909**, 223.

Leukoverbindungen mit Salzsäure zu fällen, auf einem Filter zu sammeln und zu wiegen. Die Differenz aus angewandter und zurückgewonnener Farbstoffmenge wäre dann ein Maß für die Ergiebigkeit des Schwefelfarbstoffes. Von dieser Spezialbestimmungsmethode abgesehen, gestattet jedoch die Natur der Schwefelfarbstoffe als Gemenge hochmolekularer selten einheitlicher Körper keine andere Intensitätsbestimmung als das Probefärben, da die colorimetrischen Bestimmungsmethoden[1] (von einigen blauen Farbstoffen abgesehen) hier nicht anwendbar sind.

Das Probefärben ist ein Vergleichen der neuen Farbstoffprobe mit einem bekannten Farbstoff durch Ausfärben auf der Faser unter genau denselben Bedingungen, also mit denselben Zusätzen, bei derselben Temperatur, in derselben Zeit, auf dieselbe Fasermenge. Da von der neuen Probe zunächst nur die annähernde Stärke bekannt ist, so wird man, wenn es sich z. B. um einen neuen braunen Schwefelfarbstoff handelt, einen bekannten braunen Farbstoff im Verhältnis seiner Stärke färben und im selben Heizbad den neuen Farbstoff in 4 bis 8 und noch mehr verschiedenen Stärken (Prozenten des Färbegutes) je nach Schwierigkeit der Beurteilung des Farbtones. Man bedient sich zu diesem Zwecke eines gußeisernen, mit Dampfschlange heizbaren Chlorcalcium-Salzwasser- oder Wasserbades, in dem die Farbtöpfe, 8 bis 10 an der Zahl, stehen, so daß die Färbetemperatur in allen Versuchen dieselbe ist. Man setzt die Farbbäder z. B. wie folgt an: Zunächst in 2 Töpfen das bekannte Braun B mit 5 g und 10 g Farbstoff, daneben in 6 bis 8 anderen Töpfen das zu untersuchende Braun X mit 4, 6, 8, 10, 12, 14 g, und färbt unter Zusatz der nötigen Ingredienzien je 10 g gewöhnliches, nicht mercerisiertes Baumwollgarn, da letzteres für den vorliegenden Zweck der Beurteilung von Färbungen das Bad zu schnell auszieht. Wenn nun die fertigen Stränge z. B. zeigen, daß „Braun X 10%" in der Farbstärke gleichkommt „Braun B 5%", so ist damit festgestellt, daß das bekannte Produkt doppelt so stark oder 100% stärker ist als das neue, oder, daß man dem bekannten Produkt dasselbe Gewicht (100%) Salz, Glaubersalz u. dgl. beimengen müßte, um die Farbintensität von Braun X zu erreichen, oder wie man sich ausdrückt: „es auf dieses Braun einzustellen". Sache der Versuchsfärberei ist es, die zu einem Vergleich geeigneten bekannten (eigenen) Farbstoffe zu wählen, die braunen Farbstoffe, die der fremden Nuance am nächsten kommen, noch besonders zu vergleichen, ebenso die eventuelle Verschiedenheit der nachbehandelten Färbungen, Löslichkeit, Echtheiten usw. zu bestimmen.

Obige Andeutung, Salz zu einem starken Farbstoff zuzusetzen, um ihn auf gleiche Stärke mit einem schwächeren zu bringen, enthält das Prinzip der sog. Einstellung. Die aus dem Betriebe an die Mühle gelangenden Schwefelfarbstoffe sind niemals genau gleichstark. Auch bei längere Zeit laufenden Betrieben ergeben sich durch die Art der Bildung dieser Farbstoffe stets kleine Intensitätsunterschiede, die natürlich bedeutenderen Umfang annehmen, wenn es sich um eingetrocknete Schwefelfarbstoffe handelt, dagegen recht

[1] Journ. Soc. Dyers a. Col. 1887, 186.

gering sind bei solchen, die unterm Rückflußkühler entstanden sind. Der Färber braucht jedoch stets gleichstarke Produkte, da er nach den von den Fabriken herausgegebenen Vorschriften färbt, die sich stets auf eine bestimmte Gewichtsmenge der betreffenden Farbstoffe beziehen. Um nun die Farbstoffe auch nach längeren Fabrikationspausen stets gleichstark liefern zu können, ist es zunächst nötig, ein unveränderliches Vergleichsobjekt zu bestimmen, einen Maßstab, der die nunmehr in der Folge fabrizierten Produkte auf Ton, Stärke und sonstige Eigenschaften zu prüfen gestattet. Dieser Vergleichsfarbstoff — Typ oder Muster (eine Durchschnittsprobe aus einer Anzahl regelmäßig verlaufener Fabrikationspartien) — ist nunmehr allein maßgebend, so daß Änderungen des Verfahrens nicht mehr vorgenommen werden sollen; es muß im Gegenteil auf peinlichste Einhaltung der Vorschriften zur Herstellung des Farbstoffes gesehen werden, um in jeder Partie typkonforme Farbstoffe zu erhalten. Ein „vorläufig festgestellter Typ" bezieht sich zunächst nur auf eigene Betriebs- und Färbereiarbeiten; er wird nach völlig beendeter Ausarbeitung durch den endgültigen Typ ersetzt, d. i. das Produkt, das in den Handel kommt; waren vorher Änderungen allenfalls noch möglich, so ist dies jetzt völlig ausgeschlossen und man kann eventuelle Verbesserungen des Farbstoffes nur dadurch verwerten, daß man eine neue Marke schafft, die neben der früheren fabriziert wird. Die Handelsprodukte sind niemals die reinen Farbstoffe wie sie aus der Fabrikation kommen, sondern sie enthalten stets je nach der gewünschten Stärke (Ausgiebigkeit) größere oder geringere Beimengungen anorganischer Salze. Je nach der Verwendungsart der Farbstoffe schwankt die Höhe dieser Zusätze innerhalb weiter Grenzen: Den gewöhnlichen Schwefelfarbstoffen für Färbereizwecke werden 100, 150 und mehr Prozent verschiedener, ihre Löslichkeit in günstigem Sinne beeinflussender Salze zugesetzt, während Schwefelfarbstoffe „für Druck" möglichst konzentriert in den Handel kommen müssen. Ein geringer Salzzusatz ist jedoch auch bei diesen Marken nötig, um etwas schwächer ausgefallene Fabrikationspartien noch verwerten zu können.

Man verwendet zum Einstellen außer Kochsalz auch calciniertes Glaubersalz oder Soda usw., Zusätze, die zugleich obligate Flottenzusätze sind. Die Wahl dieser Verdünnungsmittel muß von Fall zu Fall getroffen werden; sie richtet sich vor allem nach den Löslichkeitseigenschaften des Farbstoffes; ein leicht aussalzbarer Schwefelfarbstoff darf z. B. nicht mit Kochsalz eingestellt werden usw. (Siehe *Galewsky:* Zeitschr. f. d. ges. Text.-Ind., März 1911.)

2. Der Farbton.

Bedeutend schwieriger als die Stärke läßt sich die Nuance eines Schwefelfarbstoffes korrigieren. Auch der Farbton schwankt zuweilen innerhalb der einzelnen Fabrikationspartien aus Ursachen, die in der Bildungsweise der Schwefelfarbstoffe gelegen sind, recht erheblich. Je heller und reiner der Ton eines Schwefelfarbstoffes ist, um so leichter wird er durch Spuren fremder Farbstoffe getrübt oder verändert. Hier versagt jede schematische Methode;

man ist einzig und allein darauf angewiesen, unter Zuhilfenahme einiger optischer Gesetzmäßigkeiten die Erfahrung entscheiden zu lassen, welche Menge eines Farbstoffes derselben Gruppe imstande ist, die veränderte Nuance auf jene des alten Typs zu bringen. Nur langjährige auf Grund empirischer Versuche gewonnene Erfahrung vermag hier das Richtige zu treffen: Durch die schnelle Beurteilung des Farbtones und die richtige Bestimmung der Menge des zuzusetzenden Korrekturfarbstoffes (ein Zuviel des Zusatzes verdirbt natürlich die ganze Partie) wird nicht nur viel Zeit gespart, sondern es werden auch Reklamationen vermieden und die Stetigkeit des laufenden Betriebes erfährt keine Störung. Die Wahl des zuzusetzenden Farbstoffes ist von großer Bedeutung, denn selbstverständlich kann man nur Farbstoffe miteinander vereinigen, die dieselben Färbeeigenschaften (Egalisierungsvermögen usw.) besitzen; es kann also zur Korrektur der Nuance eines Schwefelfarbstoffes nicht etwa ein saurer Farbstoff verwendet werden. Weniger selbstverständlich erscheint die merkwürdige Tatsache, daß unechte Farbstoffe in Kombination mit anderen zuweilen auf der Faser völlig echt werden oder umgekehrt (S. 265); vielleicht könnte man diese Änderung der Eigenschaften mit Kondensationsvorgängen während der Färbe- oder Nachbehandlungsprozesse erklären.

Im übrigen kommen für das Einstellen von Schwefelfarbstoffen auf Nuance — dasselbe gilt von Modefarben, das sind Färbungen, die mit Farbstoffgemengen erhalten werden — einige optische Gesetzmäßigkeiten in Betracht, die von Fall zu Fall Anwendung finden können, so z. B. die Tatsache, daß ein Zusatz von Rot die Nuance oft unverändert läßt und sie nur aufhellt, daß ein blaues Schwarz mit Gelb in Tiefschwarz, ein grünes Blau mit Rot in ein reineres Blau übergeht, usw.; man wird daher zweckmäßig Farbstoffe kombinieren, die komplementär sind und in Lebhaftigkeit, Überschein usw. übereinstimmen. Das Vergleichen von Färbungen erfordert Begabung und Übung, sowie Exaktheit; daß man natürlich nasse Ausfärbungen nicht mit trockenen vergleichen kann und bei künstlicher Beleuchtung sich einer Lichtquelle bedienen muß, deren Zusammensetzung dem Sonnenlicht möglichst nahekommt[1], ist selbstverständlich (siehe S. 266).

3. Löslichkeit.

Die Löslichkeit der Schwefelfarbstoffe in Schwefelnatriumlösungen größerer oder geringerer Konzentration ist sehr gut. Schwierigkeiten ergaben sich mit einer Minderzahl von Schwefelfarbstoffen erst, seit man sie in mechanischen Apparaten färbt; in diesen (siehe S. 285) ist natürlich ein Farbstoff, der sich erst im Verlaufe des Färbeprozesses langsam löst und auf die Baumwolle geht[2], unverwendbar. Je mehr Schwefelnatrium ein Farbstoff zum Lösen braucht, desto schlechter zieht er auf; in demselben Maße erfordert die Flotte Zusätze anorganischer Salze, um das Aufziehen zu befördern.

Dem Ausdruck „Löslichkeit" ist stillschweigend stets hinzugefügt: unter den gewöhnlichen oder im vorliegenden Falle verlangten Bedingungen.

[1] Über das Dufton - Gardener - Licht siehe Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 598.
[2] D. R. P. 125 667.

Denn unter Zuhilfenahme exorbitant großer Wasser- und Schwefelalkalimengen gelingt es schließlich, jeden Schwefelfarbstoff in Lösung zu bringen. So kann ein Schwefelfarbstoff, der in völlig alkalifreiem Zustande vorliegt, schlecht löslich sein, wenn man ihn nach einer Vorschrift lösen will, die für einen Schwefelalkali enthaltenden, also z. B. durch Eintrocknen gewonnenen Schwefelfarbstoff, gegeben ist. Damit ist aber nicht gesagt, daß die Löslichkeit proportional der Zunahme des Schwefelalkaligehaltes steigt; es kommt im Gegenteil häufig vor, daß ein Überschuß von Schwefelalkali auf den Schwefelfarbstoff aussalzend wirkt (siehe S. 35). Folgende Tabelle zeigt den großen Unterschied in den Lösungsbedingungen verschiedener Katigenfarbstoffe. Es lösen sich in 1 l kochenden Wassers:

Katigen	-Schwarz SW,	direkt:	40 g;	mit	200 g	Na_2S:	200 g
„	-Schwarz TG,	„	25 g;	„	200 g	„	200 g
„	-Schwarz 2 B,	„	12 g;	„	200 g	„	200 g
„	-Blauschwarz 4 B,	„	5 g;	„	100 g	„	100 g
„	-Blauschwarz B,	„	12 g;	„	200 g	„	200 g
„	-Schwarzbraun N,	„	400 g;	„	300 g	„	300 g
„	-Braun V extra,	„	400 g;	„	200 g	„	200 g
„	-Chrombraun 5 G,	„	550 g;	„	250 g	„	250 g
„	-Olive, G	„	20 g;	„	30 g	„	30 g
„	-Indigo R extra,	„	0 g;	„	50 g	„	50 g

Manche Katigenmarken, z. B. Braun BW extra konz., Schwarz BFC extra, TW extra, WR extra, 2 R extra, Tiefschwarz B, sind so leicht netzbar, daß sie beim Färben nicht in Schwefelnatriumlösung gelöst zu werden brauchen; es genügt, die Farbstoffpulver in die Flotte einzustreuen. Viele Gelbmarken, die in der Thiazolschmelze entstehen (S. 220), z. B. Katigengelb G und GG extra, lösen sich übrigens im gleichen Gewicht Natronlauge besser und geben klarere und tiefere Färbungen als in Schwefelnatriumlösung.

Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgt durch die Nachbildung des Färbebadansatzes in verkleinertem Maßstabe. Wenn z. B. eine Färbevorschrift lautet: 10 kg Farbstoff, 30 kg Schwefelnatrium, 10 kg Soda, 50 kg Glaubersalz auf 500 l Wasser, so werden zur Bestimmung der Löslichkeit zunächst genau in der Art, wie es beim Flottenansatz geschieht, 10 g Farbstoff mit 30 g Schwefelnatrium und etwas Wasser konzentriert gelöst, mit dem Rest von 500 ccm Wasser versetzt, aufgekocht und filtriert. Die Farbstofflösung muß glatt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, durch das Filter gehen. Die Zusatzsalze werden vor oder nach dem Filtrieren zugesetzt; sie dürfen die Löslichkeit keinesfalls irgendwie beeinflussen oder gar aussalzend wirken. Durch Eintrocknen gewonnene Schwefelfarbstoffe lösen sich zuweilen gut, filtrieren aber schlecht, da der ausgeschiedene feine Schwefel die Filterporen verstopft; durch geeignete Maßnahmen (siehe S. 248), besonders aber durch Vergrößerung oder Verringerung der zugesetzten Schwefelnatriummenge läßt sich besseres Filtrieren erzielen. Stark alkalische Lösungen filtrieren überhaupt schlecht, da sie die Cellulose der Filtersubstanz zum Quellen bringen; diese Nebenerscheinungen haben aber mit der Löslichkeit des Schwefelfarbstoffes nichts zu tun.

Zur Erhöhung der Löslichkeit (was besonders für die Apparatenfärberei in Betracht kommt) wird für manche Schwefelfarbstoffe ein Zusatz von Glukose, Traubenzucker oder Sirup vorgeschlagen (siehe D. R. P. 198691).

4. Echtheiten.[1]

Die hauptsächlichste Ursache der außerordentlichen Entwicklung der Schwefelfarbstoffindustrie ist neben der direkten Färbbarkeit dieser Farbstoffe ihre Echtheit. Sie zählen, was Widerstandsfähigkeit gegen mannigfaltige Einflüsse (außer Chlor) betrifft, zu den wertvollsten Produkten der Farbstoffchemie. Nach *G. Nothnagel* und *R. Vive*[2] werden die Schwefelfarbstoffe, wie Indigo, an Echtheitseigenschaften nur vom Indanthren übertroffen.

Unter Echtheit eines Farbstoffes versteht man den Grad seiner Widerstandsfähigkeit gegen Zerstörung auf der Faser. Die zerstörenden Einflüsse sind sehr mannigfaltiger Art; man spricht daher von der Echtheit gegen Wasser, Seife, Soda, Lauge, Chlor, Licht und Säuren. Die Walk-, Dekatur- und Schweißechtheit spielen bei den Schwefelfarbstoffen eine etwas geringere Rolle. Wesentlich ist bei ihnen aber noch die Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse, die das Lagern der gefärbten Ware, sowie Luft und Witterung ausüben.

Während in manchen Farbstoffklassen bei einzelnen Farbstoffen gewisse Echtheiten völlig vernachlässigt werden können (Tapetendruckfarben z. B. sollen sehr lichtecht, brauchen aber nicht waschecht sein), wird von den Schwefelfarbstoffen wegen der Vielseitigkeit ihrer Verwendung, was Echtheiten betrifft, Außerordentliches verlangt. Eine Echtheitsvorschrift für Militärtuche[3] verlangt z. B. für einen blauen Farbstoff: Kochendes Wasser, Alkohol, Soda, konzentrierte Oxalsäure und 10proz. Alaunlösung dürfen überhaupt nicht einwirken. Konzentrierte (!) Salpetersäure darf gelbgrüne Flecken verursachen; diese müssen aber durch Behandlung mit Zinnsalz wieder verschwinden. Chlorkalklösung darf die blaue Farbe in Grau bis Graugrün verändern, sie muß jedoch in der Natriumhydrosulfitwäsche wiederkehren, usw.

Allgemeine Normen für die Feststellung und Bezeichnung der Echtheiten besitzt man noch nicht; jede Echtheitsbestimmung und Angabe hat daher nur relativen Wert. Einzelne Fabriken haben allerdings für ihre Schwefelfarbstoffe Echtheitstabellen angefertigt, die so angelegt sind, daß man von einer Einheit ausgehend die Echtheiten mit Zahlenwerten angibt. Auch solche Angaben sind noch in vielerlei Hinsicht unvollkommen, solange eben nicht auf dem Wege der Vereinbarung[4] Vergleichsfarbstoffe und ein-

[1] Vgl. *P. Krais:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1910**, 387; ferner *H. Lange:* Färberei-Ztg. **14**, 269; *G. v. Georgievics:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1902**, 656; *H. Lange:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 546.

[2] Chem. Centralbl. **1908**, I, 1993.

[3] Bericht aus der Militärsanit.-med. Abteil. des kgl. preuß. Kriegsministeriums **1908**, 20 bis 34.

[4] Chem.-Ztg. **1903**, Rep. 13; *Fr. Eppendahl:* Färberei-Ztg. **22**, 118, 1911.

heitliche Prüfungsmethoden aufgestellt sind. Für die Praxis jedoch, die die Prinzipien der jetzigen Prüfungsmethoden und den Vergleichsmodus selbst aufgestellt hat, müssen sie als genügend bezeichnet werden; die Echtheitsangaben, wie sie heute von den Fabriken für ihre Produkte gemacht werden, haben bisher keine Veranlassung zu wesentlicher Beanstandung gegeben[1].

Die Echtheitsproben werden in folgender Weise ausgeführt[2]:

a) Waschechtheit.

Das gefärbte Stück oder Garn wird mit ungefärbtem Garne verflochten oder zusammengebunden und $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde 1. mit Wasser allein, 2. mit einer wässerigen Seifenlösung, die 2 g Seife pro Liter enthält, bei 50° oder 100° behandelt. Ein vollkommen waschechter Schwefelfarbstoff hat bei dieser Behandlung weder an Intensität verloren noch die Nuance verändert, noch an das mitbehandelte ungefärbte Garn Farbstoff abgegeben; das relative Maß seiner Waschechtheit ergibt sich durch Vergleichung der so behandelten neben der gleichzeitig mitbehandelten Färbung des zu vergleichenden Musters.

Die Waschechtheit kann durch Nachbehandlung mit Metallsalzen (S. 317) oder zuweilen auch mit anderen Agentien, z. B. Schwefelnatrium[3], oft bedeutend erhöht werden.

H. Schmidt[4], der vergleichende Echtheitsversuche mit Indigo einerseits und Immedialblau für dunkle, Immedialindon für mittlere Töne anderseits anstellte, kam zu dem Resultat, daß diese Schwefelfarbstoffe nach 6maligem Waschen und 8wöchigem Auflegen der gefärbten Stoffe im Hausgebrauch (Rasenbleiche) sich sowohl in der Wäsche als auch im Licht als bedeutend echter erwiesen als Indigo.

b) Säureechtheit.

Man kocht den gefärbten Strang mit weißer Wolle zusammen in einem (auf die Wolle bezogen) 4% Schwefelsäure und 10% Glaubersalz enthaltenden Bade eine Stunde; die Wolle soll nicht angefärbt werden, Nuance und Stärke der Schwefelfarbstoffärbung sollen unverändert bleiben. Die meisten Schwefelfarbstoffe sind übrigens außerordentlich säureecht.

c) Chlorechtheit.

Die gefärbte Baumwolle wird eine Stunde in kalte Chlorkalklösung von 1° Bé eingelegt; die Färbung soll sich nicht verändern. Die Ausführung dieser Echtheitsbestimmung erfährt übrigens in der Praxis häufig Modifikationen; man behandelt z. B. auch mit warmen, entsprechend dünneren Lösungen oder wendet unterchlorigsaures Natrium an. Die Schwefelfarbstoffe sind nicht

---

[1] Vgl. *P. Galewsky:* Zeitschr. f. d. ges. Text.-Ind. **14**, 478.
[2] Vgl. *H. Lange:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 546.
[3] D. R. P. 204 442.
[4] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1904**, 339.

chlorecht; in wenigen Fällen kann man von einer gewissen Widerstandsfähigkeit gegen Chlor sprechen; es existieren auch einige als chlorecht bezeichnete Schwefelfarbstoffe im Handel, z. B. Immedialindogen GCL konz., Immedialdirektblau FCL, Thiogencyanin G und O, Kryogendirektblau G, Katigenindigo CLGG extra, u. a.; doch gibt es keinen Schwefelfarbstoff, dessen Chlorechtheit auch nur im entferntesten mit jener der neuen Hydronblaumarken der Firma *Cassella* oder gar mit jener des Thioindigo von *Friedländer* vergleichbar wäre.

d) Bügel- und Schwefelechtheit.

Man prüft auf die bleibende oder vorübergehende Veränderung der Färbung nach Behandlung mit heißem Eisen bzw. durch Einwirkung von SO_2 auf die mit Seifenlösung genetzte Ware.

e) Lager-, Luft- und Wetterechtheit.

Sie ist den Schwefelfarbstoffen in hohem Maße eigen und wird durch die Beständigkeit der gefärbten Ware gegen die Einflüsse der Atmosphärilien erprobt. In Kombination mit Farbstoffen anderer Klassen zeigen die Schwefelfarbstoffe zuweilen eine erhebliche Herabminderung dieser Echtheiten.

f) Lichtechtheit[1].

Nach *O. H. Witt*[2] sind lichtunechte Farbstoffe solche chemische Körper, die die bei ihrer Bildung aufgenommene Energie unter dem Einfluß der Bestrahlung wieder in chemische Energie umsetzen; die so geleistete Arbeit wird durch die Zerstörung des Farbstoffes sichtbar. Dieser theoretischen Erklärung des Phänomens der Lichtunechtheit fügte *Gebhardt* eine ebenso plausible praktische bei; nach seinen Versuchen[3] ist das Verschießen der Farbstoffe ebensowohl vom Chromophor wie von den Substituenten abhängig[4], und die Hauptursachen sind Oxydation und Hydrolyse, da nachgewiesenermaßen sauerstoffabgebende Körper die Lichtechtheit vermindern und im Süden, wo die Sonne zwar bedeutend intensiver wirkt, die Atmosphäre aber viel trockner ist, die Farbstoffe bedeutend lichtechter sind. Damit steht auch im Einklang, daß im Vakuum kein Verschießen stattfindet[5].

Die Prüfung der Lichtechtheit wird so vorgenommen, daß man Färbung und Vergleichsfärbung, beide zur Hälfte mit lichtundurchlässigem Material abgedeckt, der Wirkung des Tageslichtes aussetzt. Auch von dieser Art der Echtheitsbestimmung gilt natürlich, was schon eingangs im allge-

---

[1] Vgl. den Vortrag von *K. Gebhardt:* Hauptversamml. d. Ver. deutsch. Chemiker, München, Mai 1910; Chem.-Ztg. **1910**, 531; ferner *P. Krais:* Chem.-Ztg. **1910**, 550; **1911**, 645 und Zeitschr. f. angew. Chemie **1911**, 294, 1129 und 1302; *C. D. Montgomery:* Chem.-Ztg. **1906**, Rep. 394; *K. Gebhardt:* Färber-Ztg. **1911**, 6 und 26.

[2] Prometheus **1910**, 203 und 220.

[3] Versamml. deutsch. Naturf. u. Ärzte in Salzburg, September 1909.

[4] Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 433.

[5] *A. Bolis:* Rev. gén. des mat. color. **1908**, 289.

meinen gesagt wurde, nämlich, daß ihr Wert nur ein allgemeiner ist, daß aber auch hier die Praxis eine genügend sichere Entscheidung zu treffen vermag. Hier bei der Lichtechtheit kompliziert sich die Sache noch dadurch, daß es z. B. nicht gleichgültig ist, ob die Belichtung im Sommer oder Winter erfolgt, ob sie in geschlossenem Glasschrank oder in freier Luft vor sich geht; auch die Stärke der Färbung ist von Einfluß; je lichter, desto leichter zerstörbar ist sie. Man muß daher stets verschieden stark gefärbte Proben gleichzeitig prüfen. Allgemeine Normen lassen sich sehr schwer aufstellen; der Vorschlag, die Probe unter Belichtung mittels einer Bogenlampe oder Quecksilberdampflampe von bekannter Lichtstärke durchzuführen[1], erlaubt den Einwand, daß künstliche Lichtquellen[2] anders wirken als Sonnenlicht oder diffuses Tageslicht. In dieser Hinsicht wäre noch der Vorschlag von *P. Krais*[3] zu erwähnen, der Belichtungsprobe einen nach einheitlichem Maße hergestellten lichtempfindlichen Probestreifen beizulegen und nach dessen Veränderung die Anzahl Bleicheinheiten, deren Einwirkung die Probe ausgesetzt war, zu bestimmen, also das System des Photometers (Aktinometers) für photographische Zwecke hier ebenfalls anzuwenden.

Der Einfluß des Lichtes äußert sich zunächst meist in einer Aufhellung der Färbung; in dem Maße, als zugleich die Lebhaftigkeit der Nuance abnimmt, wird der Farbstoff wertloser. Blaue und violette Farben neigen am meisten, rote am wenigsten zum Verschießen. Merkwürdig ist, daß Kupferzusatz zur Schmelze bei so hergestellten Farbstoffen die Lichtechtheit erhöht[4] (vgl. S. 245, Nachbehandlung mit Kupfersalzen).

Die Wasch- und Lichtechtheit vieler Schwefelfarbstoffe (und ihre Ätzbarkeit) wurde von *Erban* tabellarisch zusammengestellt[5].

5. Reaktionen der Schwefelfarbstoffe auf der Faser (Analyse).

Die Arbeiten auf diesem Gebiete sind wenig zahlreich und naturgemäß unvollkommen, da es sich nicht um einheitliche Produkte handelt. *A. Binz*[6] hat Reaktionen einiger Schwefelfarbstoffe beschrieben, die Arbeiten sind S. 57 besprochen worden. Eine Reaktion für Schwefelfarbstoffe auf der Faser[7] wird als Ergänzung der Mitteilungen von *Whittaker* und *Huddersfield*[8] von *F. Neurath* wie folgt angegeben: Kocht man den mit Schwefelfarbstoff gefärbten Baumwollstrang mit verdünnter Natronlauge, so wird die Färbung grau bis stahlblau, und mitverflochtenes weißes Garn wird angefärbt. Bei

[1] Vgl. *A. Scheurer* und *A. Brylinski:* Bull. de Mulhouse **1898**, 119, 273 und **1899**, 93.

[2] Fußnote 1, S. 261. Vgl. *Galewsky:* Zeitschr. f. d. ges. Text.-Ind. **14**, 478.

[3] 24. Hauptversamml. d. Ver. deutsch. Chemiker, Stettin, Juni 1911; Chem.-Ztg. **1911**, 645.

[4] D. R. P. 171 177.

[5] Färber-Ztg. **17**, 155, 172, 189; eine gründliche ziffernmäßige Beurteilung findet sich in der „Österr. Wollen- u. Leinen-Ind." **1904**, 304; siehe ferner *A. Kertesz:* Färber-Ztg. **1910**, 287.

[6] Chem. Ind. **29**, 295.

[7] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1**, 579.

[8] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1**, 397.

blauen Schwefelfarbstoffen kann man durch diesen Vorgang, der vielleicht eine Entschwefelung darstellt, den Farbstoff zum Teil in die Leukoverbindung verwandeln und in Lösung bringen; an der Luft, auf Filtrierpapier gegossen, wird die Lösung wieder blau.

A. Meyenberg[1] zeigte einige Reaktionen zur Unterscheidung von Schwefelfarbstoffen und verwendete zu diesem Zwecke alkalische Natriumsuperoxydlösung, konzentrierte Schwefelsäure, Zinnchlorid und Salzsäure, mit denen er die Lösung des Farbstoffes oder die gefärbte Faser behandelte. Die so geprüfte Faser wurde nachträglich gewaschen und zur Erzielung neuer Farbreaktionen mit verdünntem Ammoniak erwärmt. Derselbe Autor gab eine Methode zur Bestimmung des Schwefelgehaltes der Schwefelfarbstoffe, die darauf beruht[2], daß aus der wässerigen Lösung einer gewogenen Farbstoffmenge durch Kohlensäure bei 120° der Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird, während jener der Sulfite und des Thiosulfats sich nicht verändert; der Schwefelwasserstoff wird durch Einleiten in Jodlösung bestimmt. Das war im Jahre 1901; heute, wo Hunderte von Schwefelfarbstoffen von verschiedensten Reinheitsgraden existieren, haben die Reaktionen nur noch historischen Wert. Schließlich geben *P. Klason* und *Tor Carlson*[3] eine Methode zur volumetrischen Bestimmung aromatischer Sulfhydrate und Thiosäuren an; die Einzelheiten wollen in der Originalarbeit eingesehen werden.

6. Benennung der Schwefelfarbstoffe.

Wie schon Seite 13 erwähnt ist, weist das erste Wort des Namens eines Schwefelfarbstoffes stets auf die Firma hin, von der er in den Handel gebracht wird. Das zweite Wort gibt die Farbe an, z. B. Immedialblau, Katigenolive usw. Schließlich werden der Bezeichnung des Farbstoffes auch Buchstaben beigesetzt, die meistens den mitklingenden Oberton der Farbe andeuten: G oder R bedeutet Grün- bzw. Rotstich, B oder G Blau- oder Gelbstich. Eine Verwechslung der beiden G ist ausgeschlossen, da Braun G nur ein gelbstichiges Braun, Blau G nur ein grünstichiges Blau sein kann. 2 B, 4 B, 6 G usw. bedeutet die schätzungsweise Abweichung vom Grundton nach den Nebennuancen; ein Braun 6 G bedeutet demnach ein stark gelbes Braun.

HW bedeutet oft Halbwolle, L oft Leinen usw. Die zahlreichen Synonyma, wie auch ihre häufige Überlastung mit Buchstaben, die oft nur die Bezeichnung für Mischungen und gereinigte Produkte bedeuten, erschweren zwar zuweilen die Verständigung oder geben durch die oft ähnlich klingenden Buchstaben zu Verwechslungen Anlaß, sie erfüllen aber den beabsichtigten Zweck insofern vollständig, als die chemische Abstammung der Farbstoffe völlig verschleiert wird. Ein an sich recht zweckmäßiger Vor-

[1] Journ. Soc. Dyers a. Col. **1901**, 61.

[2] Färber-Ztg. **1901**, 128.

[3] Ber. **39**, 738; über den Nachweis von Schwefelfarbstoffen auf der Faser siehe Journ. Soc. Dyers a. Col. **1907**, 118. Siehe auch *J. Merritt Matthews:* Leipz. Färber-Ztg. **1911**, 409 u. 328 (*H. Robson*).

schlag von *L. Lefèvre*[1], gleiche Farbstoffe verschiedener Abstammung mit gleichen Handelsnamen zu bezeichnen, dürfte aus dem zuletzt genannten Grunde wohl kaum Beachtung finden. Ebenso erscheint es unter den heute bestehenden Verhältnissen ausgeschlossen, daß das Bestreben Aussicht auf Erfolg hätte, die Farbstoffe durch Schaffung einer Anzahl von Nuancen, deren Echtheiten und sonstige Eigenschaften auf internationalem Wege festgelegt würden, zu „standardisieren"[2] — so erwünscht es auch an sich wäre, hier Normen von allgemeiner Geltung zu schaffen.

Die Gespinstfasern.

a) Allgemeines.

Abgesehen von den Kunstprodukten und mineralischen Fasern unterscheiden wir rein chemisch: 1. stickstoff- (fibroin-, keratin-) haltige, 2. cellulosehaltige Fasern. Diese Einteilung ist zugleich eine natürliche: Erstere sind Produkte des tierischen, letztere solche des pflanzlichen Organismus. Erstere unterscheiden sich von den pflanzlichen Fasern außer durch andere Reaktionen durch ihre Löslichkeit in Alkalien.

Die Begriffe Baumwolle und Schwefelfarbstoffe sind untrennbar verbunden; denn es sind vor allem die vegetabilischen Fasern, die für das Färben mit Schwefelfarbstoffen in Betracht kommen, während die animalischen Fasern hierbei meist nur als sozusagen negative Faktoren mitwirken; es handelt sich nämlich häufig darum, die tierischen Fasern in Halbwoll- oder Halbseidegeweben nicht mit der Baumwolle mitzufärben. Es kommen auch nur wenige Verfahren[3] zum Färben von Wolle und Seide in Betracht; die Alkaliempfindlichkeit der tierischen Faser erfordert außerdem besondere Vorsichtsmaßregeln beim Färben in schwefelalkalischer Lösung.

Die Pflanzenfasern sind entweder, wie die Baumwolle, Samenhaare, das sind einzellige am Samen der Pflanze angewachsene Gebilde, oder Gefäßbündel, das sind mehrzellige im Längenwachstum besonders ausgebildete Fasern — Bast —, deren Entstehung nicht, wie bei der Baumwolle, in Abhängigkeit von einer einzigen Funktion, nämlich der Fortpflanzung, des pflanzlichen Organismus steht, sondern die einen Bestandteil der Pflanze selbst bilden.

b) Die vegetabilischen Fasern und ihre chemischen Eigenschaften.

Es kommen in Betracht: 1. Die Baumwolle, 2. die wesentlich zugschwächeren Samenhaare der Asclepias- und Wollbäume, 3. der Flachs (Leinen), 4. der Hanf, 5. Jute, 6. die Ramie- (Nessel-) Faser und 7. die

[1] Chem.-Ztg. **1908**, Rep. 447; dazu auch S. 372, *E. Blondel* und S. 514, *P. Krais.*

[2] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1908**, 254; vgl. ferner *Herrmann:* Färber-Ztg. **1911**, 85 und 118.

[3] D. R. P. 130 848, 161 190, 199 167, 221 887, 210 883, 187 787; allenfalls noch 146 797 und 200 391, die das Färben von Schwefelfarbstoffen in der Küpe behandeln.

Cocosfaser. Anschließend wäre noch die Seide zu besprechen, die, ohne ausgesprochene Verwandtschaft zu den Schwefelfarbstoffen zu besitzen, diese doch sehr gut aufnimmt. Bezüglich der Wolle sei auf die einschlägige Literatur verwiesen. Das einzige wichtige Kunstprodukt ist die Kunstseide.

1. Die Baumwolle.

Es kann hier nur auf das chemische Verhalten der Baumwolle Bezug genommen werden, soweit es zum Verständnis der Schwefelfarbstoffärberei wichtig erscheint; eine eingehende Behandlung ihrer physikalischen Eigenschaften, ihrer Kultur und Gewinnung, Statistik usw., findet sich in den Werken von *v. Georgievics*[1] und von *Heine*[2]. Es sei nur erwähnt, daß man unter „toter Baumwolle" die unreife Faser versteht, die sich mikroskopisch von der reifen Faser durch ihr weniger gewundenes und nicht hohles Haargebilde unterscheidet; sie nimmt keinen Farbstoff an.

Baumwolle besteht aus rund 90% reiner Cellulose (neben 7% Wasser und 3% Fett, Protoplasma und anorganischen Salzen); sie verhält sich demnach völlig analog der reinen Cellulose. Wasser bei 100° verändert sie nur physikalisch durch Aufhebung der Faserdrehung; sie quillt nicht und nimmt kein Krystallwasser auf. Wasser über 100° (z. B. bei 150° unter Druck) verändert sie ebenfalls nur physikalisch, und zwar erfährt sie nach *Scheurer* eine erhebliche Schwächung. Verdünnte Mineralsäuren sind kalt ohne Wirkung, heiß wirken sie je nach der Konzentration mehr oder weniger zerstörend bis zum pulverigen Zerfall (Zersetzung in niedriger molekulare Körper und Wasser). In konzentrierter Schwefelsäure quillt sie zunächst auf unter Amyloidbildung (Pergamentpapier) und geht schließlich unter Gallertbildung in Lösung. Konzentrierte Salpetersäure gibt kalt verschiedene Nitrierungsprodukte (richtiger Nitrate, siehe S. 272), heiß erfolgt Abbau zu Oxalsäure. Organische Säuren wirken je nach der Konzentration, doch nie in dem Maße zerstörend wie Mineralsäuren. Bei gelinder Einwirkung entstehen verwertbare Produkte, Celluloseacetate, -xanthogenate usw. (vgl. Viscose, S. 85). Neutrale Metallsalze wirken nicht ein, basische werden durch die Baumwolle zerlegt (Chrom- und Tonerdebeizen). Chlor zerstört sie vollständig unter Entziehung von Wasserstoff oder vielleicht (nach *Knecht*, *Croß* und *Bevan* durch Chlorierung. Unterchlorigsaure Salze wirken in konzentrierter Lösung ähnlich wie Chlor, in verdünnter Lösung, besonders bei Gegenwart von Kohlensäure, bleichend, Wasserstoffsuperoxyd hat ähnliche Wirkung unter Bildung von Oxycellulose. Komplexe Salze, wie Kupferoxydammoniak, aber auch Chlorzink, lösen sie auf. Ammoniak ist ohne

[1] Die Gespinstfasern usw., Leipzig und Wien 1908.

[2] Die Baumwolle, Leipzig 1908. — Siehe auch: *M. Schanz:* Baumwollbau in deutschen Kolonien, Umschau **1911**, Heft 1; in Millionen Mark beträgt die Weltproduktion von Eisen und Stahl jährlich 1700, die von Baumwolle 2000. — Ferner: *A. Oppel:* Geschichte, Verarbeitung, Handel usw. der Baumwolle, Leipzig 1902; *H. Glafey:* Rohstoffe der Textilind., Leipzig 1909; *O. N. Witt:* Chem. Techn. der Gespinstfasern, Braunschweig, Bd. 5, Grupke 2 von Bolleys Technolog. Schließlich *H. Silbermann*, Dresden 1903.

merklichen Einfluß, unter Druck findet Amidierung statt. Soda- und Seifenlösungen wirken nicht ein. Verdünnte Alkalien verändern die Baumwolle auch beim Kochen nicht, wenn man die Luft abhält, wenn man also dafür sorgt, daß sie während des Kochens stets von Flüssigkeit bedeckt bleibt; bei Luftzutritt wird sie in kurzer Zeit unter Bildung von Oxycellulose brüchig. Nach *J. R. Appleyard* und *J. B. Deakin* wird die Baumwollfaser durch Tränken mit 1proz. Schwefelnatriumlösung und längeres Lagern in diesem Zustande um 30—40% geschwächt[1].

Konzentrierte Alkalilaugen wirken, wie *Mercer* 1844 zuerst[2] beobachtete[3], wesentlich anders auf die Baumwolle ein („Mercerisation"); sie quillt auf, wird dicker und kürzer und erhält die Fähigkeit, Farbstoffe in bedeutend größerer Menge als vorher aufzunehmen. Die Längenverminderung wurde 40 Jahre später[4] von *Thomas* und *Prévost* dadurch verhindert, daß sie die Baumwolle in stark gespanntem Zustande der Einwirkung der Lauge aussetzten. Diese Wirkung war beabsichtigt; auf eine unerwartete, aber um so bedeutungsvollere Nebenerscheinung wurde erst in einem zweiten Patente hingewiesen[5]: Die Baumwolle erhält durch solche Behandlung einen seidenähnlichen Glanz, und diese neue Eigenschaft, sowie die Verhinderung der Schrumpfung, zugleich aber die erhöhte Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe, sowie endlich die durch diese Behandlung um 10% gesteigerte Zugfestigkeit gestaltete diese Verbesserung eines alten Verfahrens zu einer der wichtigsten Erfindungen auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Baumwolle[6].

Die Mercerisation, wie man das Verfahren nach seinem Erfinder nennt, wird mit Laugen niederer Konzentration (20° Bé) bei 0°, ebenso mit Laugen höherer Konzentration (30° Bé) bei gewöhnlicher Temperatur erreicht, während heiße starke Laugen nicht in diesem Sinne einwirken. Zahlreiche Kunstgriffe und Verbesserungen haben das Verfahren zu einem technischen Prozeß von hervorragender Bedeutung gemacht; man mercerisiert heute Baumwolle auch dann, wenn das seidenähnliche Aussehen nicht erwünscht ist, nur wegen der gesteigerten Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. Die möglichst langfaserige, gekämmte, ungebleichte aber gesengte Baumwolle wird in geeigneten Apparaten, Garn meist sofort[7], Stücke erst nach vorheriger Quellung, gespannt und der Einwirkung der Lauge ausgesetzt. Man führt die Ware entweder über zwei in der Längsrichtung der Wanne verstellbare Walzen, durch deren gegenseitiges Nähern oder Entfernen die Ware im richtigen Grad der Spannung erhalten wird, oder man benutzt Zentrifugen, um deren durchlöcherte Trommeln das Garn läuft, so daß es durch die

---

[1] Journ. Soc. Dyers a. Col. **18**, 128.
[2] E. P. 13 296/50.
[3] Vgl. *Kuhlmann:* Compt. rend. **43**, 950.
[4] D. R. P. 85 564.
[5] D. R. P. 97 664.
[6] D. R. P. 85 564.
[7] Mercerisation in Copsform A. P. 994 076 u. E. P. 28 329/1910.

Fliehkraft in Spannung gehalten wird usw. Stücke werden zur Erzielung der Schußspannung auf Rahmen oder für Kettenspannung auf rotierende Walzen gespannt. Die Behandlung ist nach kurzer Zeit (1 bis 5 Minuten) beendet. Nach neueren Verfahren wird auch in gespanntem Zustande gewaschen und getrocknet, und zwar an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur; beim Trocknen in der Wärme leidet die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. Um den vollen Effekt zu erzielen, müßte sofort nach dem Mercerisieren gefärbt werden; in großen Betrieben geschieht dies auch tatsächlich[1]. Die letzten Neuerungen des heute völlig ausgearbeiteten Verfahrens erstrecken sich vor allem auf die möglichst vollständige Wiedergewinnung der Lauge.

Die Mercerisierung von Halbwolle muß bei sehr niedriger Temperatur erfolgen; besonders muß sofort nach Beendigung des Prozesses die Lauge durch ein entsprechendes Schwefelsäurebad für die Wolle unschädlich gemacht werden.

Halbseide wird unter Spannung mit 25- bis 30proz. Natronlauge und Glycerinzusatz mercerisiert, oder ohne Spannung, dann jedoch nur mit einer Lauge von etwa 12° Bé bei 5 bis 10°; dann wird gespült und neutralisiert.

Was nun die erhöhte Aufnahmefähigkeit der mercerisierten Baumwolle für Farbstoffe, speziell für Schwefelfarbstoffe, anbetrifft, so findet diese Erscheinung nach *Justin Müller*[2] und *Dreaper*[3] ihre Erklärung dadurch, daß die gequellte Fasersubstanz sich dem kolloidalen Zustande nähert. *W. Schaposchnikoff* und *Minajeff*[4] haben den Unterschied zwischen mercerisierter und gewöhnlicher Baumwolle quantitativ durch Färben mit Schwefelfarbstoffen festgestellt. Sie färbten gleiche Mengen der Baumwolle mit gleichen Mengen Immedialblau C und konstatierten an den Schwefelanalysen ($BaSO_4$), daß die mercerisierte Baumwolle im Verhältnis 140,3 : 100 stärker gefärbt wurde als die nicht mercerisierte. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, durch Verweben von gewöhnlichem und mercerisiertem Garn und nachträgliches Färben dunklere Effekte auf hellerem Grunde (auch umgekehrt) zu erzielen (siehe S. 353). Es ist ferner, wenn auch mit geringerem, aber immerhin deutlichem Erfolg, versucht worden, auch gefärbte Gewebe zu mercerisieren. In der Praxis rechnet man, daß eine 15proz. Schwefelfarbstoffärbung auf mercerisiertem Garn einer 20proz. auf gewöhnlichem entspricht. Im Ansatzbade werden bei Verwendung mercerisierter Baumwolle 25%, im stehenden Bad 15% Farbstoff gespart; in stehenden Bädern wird dieses Verhältnis teilweise wieder dadurch ausgeglichen, daß mercerisiertes Garn die Bäder besser auszieht. Über die Charakteristik und Reaktionen der mercerisierten Baumwolle siehe die Abhandlung von *J. Hübner*[5].

Ebenso wie durch Mercerisation läßt sich die Affinität der Baumwolle zu Farbstoffen vergrößern durch Vorbehandlung mit Salpeterschwefel-

---

[1] Journ. Soc. Dyers a. Col. **1908**, 107 und **1910**, 25.
[2] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 251; vgl. *Lichtenstein:* Chem.-Ztg. **1909**, 1152.
[3] Chem. News **90**, 169.
[4] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **4**, 81.
[5] Chem. Soc., Sitzung vom 19. Dezember. 1907; Chem.-Ztg. **1908**, 220.

säure. Der englischen Patentschrift (3645/07) zufolge muß die Salpetersäure so stark verdünnt sein, daß sie noch keine Mononitrocellulose zu bilden vermag[1]. Die mit einer Säure der Zusammensetzung: gleiche Teile Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 und Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,35 behandelte Baumwolle besitzt sehr geringe Affinität für Farbstoffe. In dem Maße jedoch, als das Säuregemisch verdünnt wird, steigt die Aufnahmefähigkeit der damit behandelten Baumwolle bis auf das Dreifache der ursprünglichen. *Knecht* verwendet 68proz. Salpetersäure; der Zusatz organischer Säuren ist von Vorteil. Es war übrigens schon *Kuhlmann*[2] bekannt, daß mit Salpetersäure vorbehandelte Baumwolle (oder Leinen) eine gesteigerte Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe erhält, wenn die Pyroxylinfaser durch freiwillige Zersetzung einen Teil ihrer Salpetersäureverbindungen verloren hat.

2. Der Flachs.

Die gebleichte Leinenfaser enthält ebenso wie die Baumwolle 90% Cellulose und gleicht dieser auch im chemischen Verhalten. Ihre Reinheit wird durch das Ausbleiben der Reaktion auf Holzsubstanz angezeigt (schwefelsaures oder salzsaures Anilin darf keine gelbe, Phloroglucin und Salzsäure keine violettrote Färbung geben).

Konzentrierte Schwefelsäure quellt die Faser langsamer und löst sie auch langsamer auf als jene der Baumwolle, die Endprodukte der schließlichen Auflösung sind Dextrin, zuletzt Traubenzucker. Alkalische Lösungen wirken dagegen auf die Leinenfaser energischer ein, sie wird zunächst tiefgelb gefärbt und bei Luftzutritt zermürbt. Verdünnte Alkalien- und Alkalicarbonatlösungen, auch Seifenlösungen, können, da sie die verunreinigenden und fetten Bestandteile der Faser herauslösen, zu ihrer Reinigung dienen. Chlor, unterchlorigsaure Salze und Wasserstoffsuperoxyd wirken energisch bleichend. Die Leinenfaser ist gegen Feuchtigkeit bedeutend widerstandsfähiger als Baumwolle; sie färbt sich schwerer an als diese.

3. Die Hanffaser.

ist nach *Cramer* vom Flachs nur auf mikroskopischem Wege unterscheidbar, chemisch durch einige Farbenreaktionen sowie dadurch, daß sie durch konzentrierte alkalische Lösungen dunkler gefärbt wird als die Flachsfaser und fast stets die Holzreaktion gibt. Durch konzentrierte Salpetersäure wird sie nur schwach gelb gefärbt.

4. Jute.

Sie unterscheidet sich chemisch von der Baumwolle durch ihre Überführbarkeit in lösliche Substanz mittels gespannter Wasserdämpfe, ferner durch ihre Witterungsunbeständigkeit und ihre völlige Widerstands-

[1] Über Nichtanfärbung nitrierter Baumwolle siehe *Fox:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **4**, 257; ferner *Suida:* Wiener Monatshefte **1905**, 413.

[2] Compt. rend. **43**, 950; über die Nitrierung der Baumwolle vgl. *Zacharias:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **2**, 233 und Chem.-Ztg. **1908**, Rep. 461.

losigkeit gegen Mineralsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur. Chlor und unterchlorigsaure Salze wirken chlorierend, jedoch nicht in alkalischer Lösung. Kupferoxydammoniak löst nicht, sondern quellt nur auf. Stärkere Alkalilaugen (30° Bé) bewirken bei 20° eine Art Mercerisation, die der Faser ein ähnliches Aussehen wie Schafwolle verleiht; in diesem Zustande besitzt sie eine größere Affinität zu Farbstoffen. — Konzentrierte Salpetersäure färbt rotbraun. Das eigenartige chemische Verhalten erklärt sich dadurch, daß die Faser nicht Cellulose, sondern ein Umwandlungsprodukt dieser, die Bastose, enthält.

5. Ramie oder Nesselfaser

ist völlig reine Cellulose, gibt demnach nie die Holzreaktion. Sie ist mercerisierbar und übertrifft die Baumwolle an guten Eigenschaften; doch wird ihre Verwendbarkeit durch die schwierige Trennung der Bastfaser von den Stengeln, ferner durch die Eigentümlichkeit ihres Baues beeinträchtigt: ihre Oberfläche ist mit feinen Härchen besetzt; die die Verspinnbarkeit und das glatte Färben behindern.

6. Die Cocosfaser

(oder Coir) wird ihrer Kürze wegen mit Baumwolle zusammen versponnen.

Anhang: Die Seide[1] *(Halbseide, Kunstseide).*

Die Seide nimmt Schwefelfarbstoffe gut auf, erfordert jedoch vor dem Färben eine Vorbereitung, die im Abkochen und Entbasten besteht (Cuiteseide, Schappe usw.), wobei die Seide zur Befreiung vom Seidenbast mit heißer fast kochender Seifenlösung 15 : 1000 etwa 1 Stunde behandelt wird. Soupleseide ist nur teilweise entbastet (lauwarmes Seifenbad etwa 5 : 1000), dann (bei gelbem Bast) mit Königswasser von 2 bis 3,5° Bé lauwarm gebleicht, und schließlich noch der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt. Crue ist nicht bzw. nur ganz oberflächlich entbastet (harte Seide).

Halbseide ist ein aus Seide und Baumwolle hergestelltes Gewebe, meist so gewebt, daß die Seide „flott aufliegt", d. h. sich hauptsächlich auf einer Seite des Gewebes befindet. In diesem Fall handelt es sich eigentlich um Seidenfärberei mit Schwefelfarbstoffen, da die Baumwolle bei solcher meist zu Futterstoffen verwendeter Halbseide so gut wie nicht zu sehen ist. Zum Teil wird Seide jedoch auch durchgewebt, dann ist meistens erwünscht, daß sie sich durch helle oder bunte Färbung vom Grund abhebt. (Über Wolle und Halbwolle siehe S. 332.)

Kunstseide[2] (Glanzstoff) wird häufig mit Schwefelfarbstoffen gefärbt. 1. Nitroseide (Kollodiumseide): Baumwolle wird nitriert, in 40 Teilen Alkohol

[1] *H. Silbermann:* Gewinnung usw., Dresden 1897.

[2] *Süvern:* Monographie über Kunstseide, Berlin (Springer); Zeitschr. f. angew. Chemie **1906**, 86 und 737.

und 60 Teilen Äther gelöst; die 15- bis 20proz. Lösung (Kollodium) wird durch capillare Öffnungen (Spinnschnäbel) in Wasser gepreßt, woselbst die sofort erstarrten Fäden (Verfahren nach *Chardonnet*) einzeln gefaßt, durch einen Kollektor vereinigt und aufgehaspelt werden. Die so erhaltene Faser wird durch Sulfide[1], Sulfhydrate oder Kupferchlorid denitriert und die Entzündbarkeit durch Imprägnieren mit Ammoniumphosphat u. dgl. noch weiter herabgesetzt. 2. Kupferoxydammoniakseide (Glanzstoff). Baumwolle wird in ammoniakalischer Kupferlösung gelöst und diese Lösung wie oben angedeutet in verdünnte Schwefelsäure gepreßt („*Pauly*"sche Seide, pat. von *Fremmery*, *Urban* und *Bronnert*). 3. Durch Lösen der aus Baumwolle durch Schwefelsäure von 60° Bé erhaltenen Hydrocellulose in Natronlauge. 4. Viscoseseide: Cellulosexanthogenat, in Wasser, verdünnte Säuren usw. gepreßt. 5. Acetatseide aus Celluloseacetat; hier besteht auch das Endprodukt noch aus unverändertem Acetat. Kunstseide glänzt mehr als Naturseide und läßt sich in feineren Fäden herstellen, ist aber nicht ganz so fest wie Naturseide. Man färbt Kunstseide, die sehr gute Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe besitzt, mit Schwefelfarbstoffen in höchstens 60° warmen Flotten unter Zusatz von Monopolseife[2]. Nitroseide hat etwas geringere Affinität zu Schwefelfarbstoffen wie die übrigen Kunstprodukte.

c) Die Vorbereitung der Baumwolle zum Färben.

Sie besteht im allgemeinen aus einer alkalischen Behandlung (Reinigung) und aus dem Bleichen. Auch das Sengen gehört hierher, d. i. die Entfernung der Oberfächenhaare durch Absengen in geeigneten Apparaten, um ein glattes Gewebe zu erhalten, was besonders für den Druck erwünscht ist.

Die erstere Vorbehandlung besteht darin, daß die Baumwolle durch Waschen und Auskochen gereinigt wird; man benutzt offene Holzkufen oder geschlossene Druckgefäße, in denen das Garn oder die Ketten (S. 275) in Wasser unter Zusatz von Soda, Ammoniak, Ammoniumcarbonat u. dgl. gekocht bzw. unter gelindem Druck erhitzt werden. Dazu kommt meist auch eine mechanische Behandlung.

Zur Zerstörung der Naturfarbstoffe in der Baumwollfaser wird diese gebleicht. (Dunkle Töne werden oft auf ungebleichte Ware gefärbt, da hierdurch an Farbstoff gespart wird.) Als Bleichmittel kommen hier in Betracht: Oxydierende Mittel, wie Chlor (als solches kaum angewendet), unterchlorigsaure Salze, die besonders in saurer Lösung wirken, und Chlorkalk[3]. Seine Anwendung erfordert Gegenwart von Luft, Sonnenlicht muß dagegen ausgeschlossen werden, da die Wirkung in diesem Falle eine zu heftige ist;

[1] D. R. P. 65 655.

[2] Ein festes Türkischrotölpräparat (Rhizinusölsulfosäuren), das dem flüssigen Öl dadurch überlegen ist, daß es auch Verwendung harten Wassers gestattet, da es die Kalk- und Magnesiumsalze löst; Leipz. Färberztg. **1911**, 318, siehe auch *F. Erban:* Über Verwendung von Fetten und Ölen in der Färberei, Chem.-Ztg. **1911**, 714.

[3] Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 110.

ferner muß hier noch eine Nachbehandlung mit Antichlor (Thiosulfat) stattfinden. Die unterchlorigsauren Salze, deren Lösung neuerdings mit gutem Erfolge von großen Betrieben auf elektrolytischem Wege selbst hergestellt wird, sind meist billiger und wirken gelinder und besser als Chlorkalk. Ferner kommen in Betracht Wasserstoffsuperoxyd, in seiner Wirkung unterstützt durch Gegenwart von Alkalien, Ammoniak oder Wasserglas, ferner als Ersatz der Rasenbleiche mit Hilfe von Elektrizität dargestelltes Ozon, oder Behandlung mit Terpentinöl, das bei Gegenwart von Luft und Wasser im Sonnenlicht Ozon zu bilden vermag. Eine eigenartige oxydative Bleiche siehe D. R. P. 240037.

Die bleichende Wirkung der schwefligen Säure, die ebenfalls angewendet wird, besteht darin, daß diese mit den Naturfarbstoffen lösliche Bisulfitverbindungen oder Sulfosäuren bildet, die durch Auswaschen entfernbar sind. Die Behandlung erfolgt in Schwefelkammern, in denen die zu bleichende Ware Schwefeldioxyddämpfen ausgesetzt wird, die man durch Verbrennen von Schwefel erhält. Eine ähnliche Wirkung üben Bisulfitlauge und unterschwefligsaure Salze aus.

Beispiel einer Chlorkalkbleiche: Für 50 kg Garn werden 2,4 bis 4 kg Chlorkalk in 700 bis 800 l Wasser angewendet. Nach 12stündiger Einwirkung wäscht man, säuert in 1000 l Wasser, die 4 kg Schwefelsäure von 66° Bé enthalten, ab, spült und entchlort in 1‰ Thiosulfatlösung. Bei Anwendung einer Hypochloritlösung (auf 1 kg Chlorkalk 100 g kalc. Soda) braucht nicht entchlort zu werden; es muß nur zum Schluß eine gründliche Essigsäurewäsche erfolgen. Die Bleichwirkung wird durch Einleiten von Kohlensäure während des Prozesses erhöht.

Die im vorstehenden aufgezählten Gespinstfasern gelangen zum Färben mit Schwefelfarbstoffen in folgenden Formen:

Baumwolle: Als lose Baumwolle, Flocke oder Abfallbaumwolle, sowie als Kardenband[1]; ferner als Garn in Strähnen[2], Cop[3], Kreuzspule[4] und Kette[5]; ferner als Stück.

Flachs: Als Leinengarn, Näh- und Leinenzwirn, und als Stück (Leinwand).

Hanf: Nur als Zwirn und Bindfaden.

Jute: Als lose Jute in halb oder ganz gebleichtem Zustande und als Jutegarn.

Ramie: In ungesponnenem Zustande als Ramiezug (Vorgespinst), oder als Garn.

Cocos: Als Garn.

[1] Kardenband ist ein Vorgespinst, durch Krempeln oder Karden der gereinigten Rohbaumwolle erhalten; Färben von Kardenband mit Schwefelfarbstoffen: Färberztg. **1911**, 293.

[2] Von den Cops abgespultes und aufgeweiftes Garn.

[3] Die Form des Garnes, wie es aus der Feinspinnmaschine auf Spulen kegelförmig aufgewickelt erhalten wird.

[4] Cops aus der Kreuzspulmaschine.

[5] Garne, vom Scherrahmen abgespult und auf Holzstöcken aufgebäumt.

Maschinelle Einrichtungen.

Man unterscheidet zwischen

A. Wannen- oder Kufenfärberei,

B. Färberei in mechanischen Apparaten.

Für beide Arten der Färberei hat die Einführung der Schwefelfarbstoffe neue oder modifizierte Apparate geschaffen, die im folgenden besprochen werden sollen. Die Kufenfärberei unterscheidet sich von jener in mechanischen Apparaten dadurch, daß bei ihr die Flotte sich in Ruhe befindet und das Material darin bewegt oder hindurchgezogen wird. Das Färben in mechanischen Apparaten aber erfolgt unter Bewegung der Flotte gegen das ruhende Material. Erste Bedingung für alle in der Schwefelfarbstoffärberei verwendeten Apparate ist der völlige Ausschluß von Kupfer oder kupferhaltigen Verbindungen, wie Messing, Bronze u. dgl. bei Apparatbestandteilen, die mit der Flotte in Berührung kommen, da sich in diesem Falle sofort Schwefelkupfer bilden würde; Eisen wird zwar nach *Lunge* (Dinglers Polyt. Journ. 261, 131) von Schwefelalkali enthaltenden Flüssigkeiten ebenfalls angegriffen, es erfolgt jedoch nur Schwärzung der Oberfläche.

A. Wannenfärberei.

1. Lose Baumwolle.

Sie wird in der Wanne relativ selten gefärbt wegen der durch die nötige mechanische Bewegung der Ware unvermeidlichen Zusammenballung und Verfilzung, ferner wegen des großen Farbstoffverbrauches, dessen Lösung sich aus der damit vollgesaugten Ware nur durch Zentrifugieren gut entfernen läßt. Man färbt sie in Holzkufen mit doppeltem Boden; der obere ist durchlöchert und unter ihm läuft die Heizschlange. Die Dampfleitung muß hier wie in allen Kufen (auch beim seitlichen Eintritt) durch Verkleidung gegen den eigentlichen Flottenraum getrennt sein, um eine Berührung des zu färbenden Materiales mit dem heißen Dampfrohr zu vermeiden.

2. Garn.

Baumwollgarn wird gefärbt a) als Strang, b) als Kette, c) aufgespult als Cop oder Kreuzspule. a und b werden auf der Wanne, b zuweilen, c ausschließlich in mechanischen Apparaten gefärbt.

a) Die Wannenfärberei gesträhnter Garne bedient sich großer Kufen von 2 bis 4 m Länge, 80 bis 100 cm Breite und einer Höhe, die der Stranglänge (dem Weifenumfang) entspricht. Leinen und Jute brauchen tiefere Kufen. Auch hier liegt auf dem Boden die Dampfheizschlange, mit durchlöchertem zweiten Boden bedeckt. Die Kufe ist ferner an der Stirnseite mit einem Quetschwalzenpaar ausgerüstet, dessen Walzen durch Hebel oder Gewichtsdruck aufeinander gepreßt werden können; sein Zweck ist, aus den gefärbten Garnen den Flottenüberschuß abzupressen. Die Stränge hängen auf Stöcken, die entweder gerade oder nach einem Vorschlag der Firma *Cassella* U-förmig gebogen sind, letzteres, um zu verhindern, daß die Garne teilweise aus der

Flotte herausragen. Die gebogenen Stücke — verwendet werden meist mit Baumwollstoff umwickelte Gasröhren — finden aus später zu erörternden Gründen nur noch bei sehr leicht oxydablen Schwefelfarbstoffen Anwendung, z. B. für Katigenindigo R oder einige Katigenschwarz oder -blaumarken; sofortiges Abquetschen nach dem Färben ersetzt diese Methode in vielen Fällen. Die Garne werden an den Stöcken in die Flotte eingehängt und durch öfteres Umziehen (alle 5 bis 8 Minuten einmal) in der Flotte bewegt; es sind auch Maschinen konstruiert, die die Garne ruckweise durch die Flotte bewegen oder bei denen die Garnträger langsam gedreht werden, um so das Material durch die Flotte zu ziehen. Die Handarbeit ist aber noch nicht verdrängt, da die Maschinen zuweilen Verfilzung der Ware herbeiführen. Aus demselben Grunde darf bei der Garnfärberei auch nicht im Wall gekocht werden. Schwefelfarbstoffe werden ohnedies nur bei einer der Kochhitze nahen Temperatur gefärbt. Für verarbeitete Garnwaren, Trikot oder Strümpfe, die besonders häufig mit Schwefelfarbstoffen gefärbt werden, ist über der Wanne außer dem Quetschwalzenpaar noch eine dritte Walze angebracht, die mit der unteren Quetschwalze ein Band ohne Ende trägt; auf dieses wird die gefärbte Ware flach ausgebreitet und so durch die Quetschwalzen gezogen.

b) Ketten werden ihrer unhandlichen Form wegen auf eigens konstruierten Maschinen gefärbt. Die Kettenfärbemaschine (Fig. 11), von der nur der rückwärtige Teil abgebildet ist, besteht aus einem eisernen Kasten, in dem sich die Flotte befindet. Die Kette passiert die Flotte über Leitwalzen (wie bei *f*), wird abgequetscht (Quetschwalzenpaar wie bei *q*) und gelangt durch mehrere hölzerne Spültröge gehend schließlich zur Nachbehandlung in das in Abteilung *f* befindliche Bad, um durch ein besonders konstruiertes Quetschwalzenpaar die Maschine zu verlassen. Die farbstoffreichen Spülwässer werden für den nächsten Flottenansatz aufbewahrt. Zwischen Flotten- und Spülkasten befinden sich zuweilen einige Luftgänge, das sind Walzenanordnungen, die die Kette auf längerem Wege passieren muß, um die eventuell nötige Oxydation des Schwefelfarbstoffes an der Luft zu ermöglichen. Die Länge der Maschine, ebenso die gewünschte Tiefe des Farbtones entscheidet, ob die Kette ein oder mehrere Male den ganzen Apparat passieren muß. Manche Maschinen sind auch so gebaut, daß die Kette nach dem Färben in der Luft zurückgeführt wird, so daß Eintritt der ungefärbten und Austritt der gefärbten Kette auf derselben Seite erfolgt. Es laufen häufig 6 bis 8 durch Rechen voneinander getrennte Ketten durch den Apparat. Die Leistung einer derartigen Maschine stellt sich z. B. pro 10stündigem Arbeitstag bei einer Flottenpassage von 2 Minuten auf 600 bis 900 kg Kette.

Es sind auch Kettenfärbemaschinen konstruiert, die das Einlagern der Kette gestatten; wie die Fig. 12 zeigt, werden die Ketten in eine große in zwei Hälften geteilte Färbekufe *I* eingelegt, und zwar zuerst in *A*, von wo sie nach *B* gelangen. *II*, *III* und *IV* sind Spül- und Nachbehandlungskufen. Auch sie sind sämtlich mit Quetschwalzen ausgestattet. Nach 4 Passagen sind die Ketten in 1 bis $1^1/_2$ Stunden fertig gefärbt.

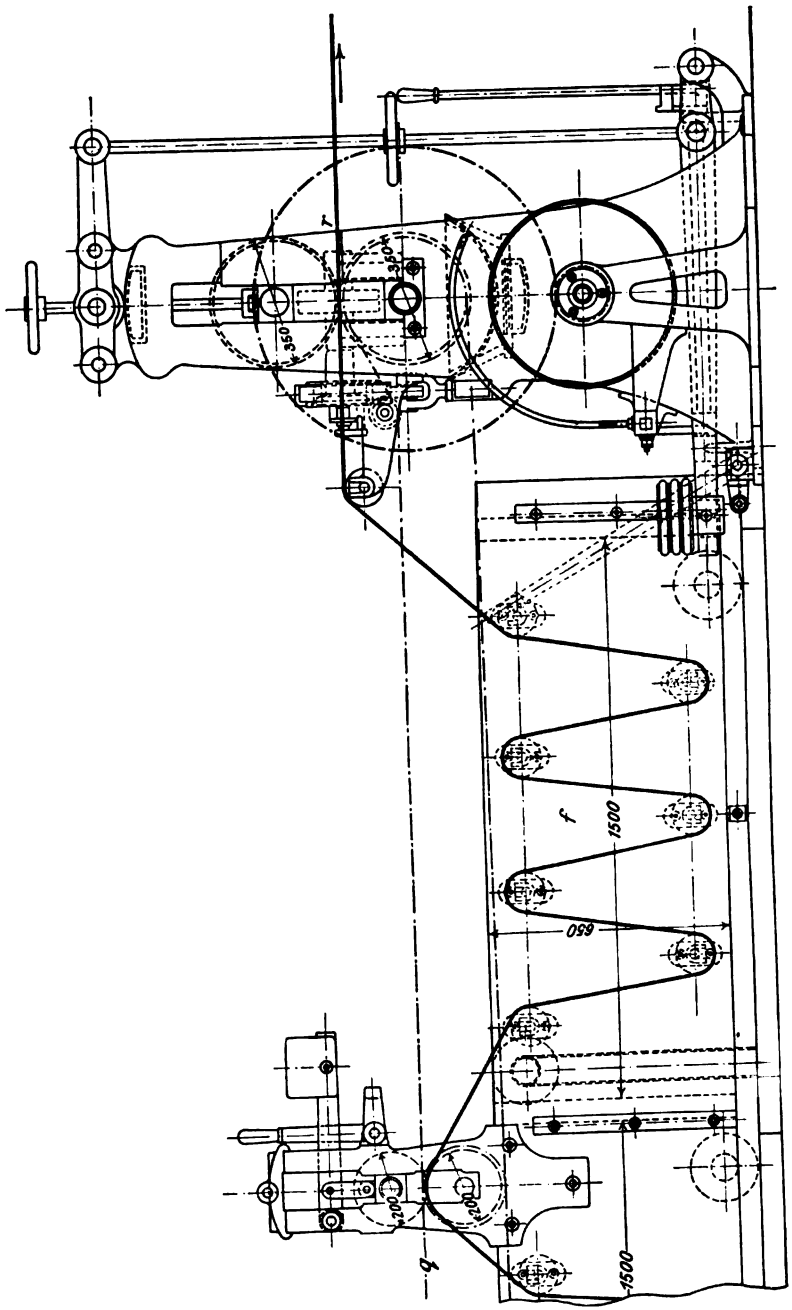


Fig. 11.

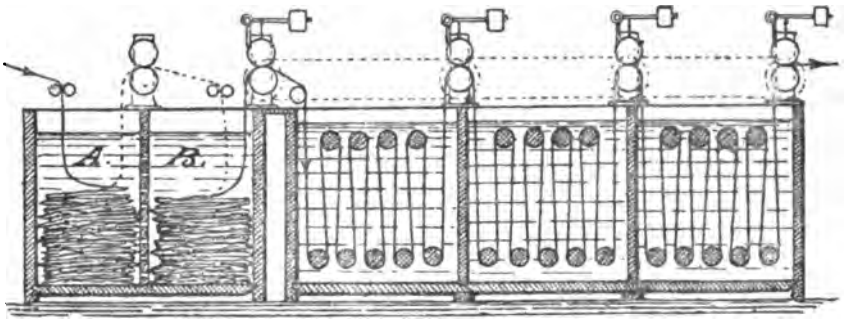


Fig. 12.

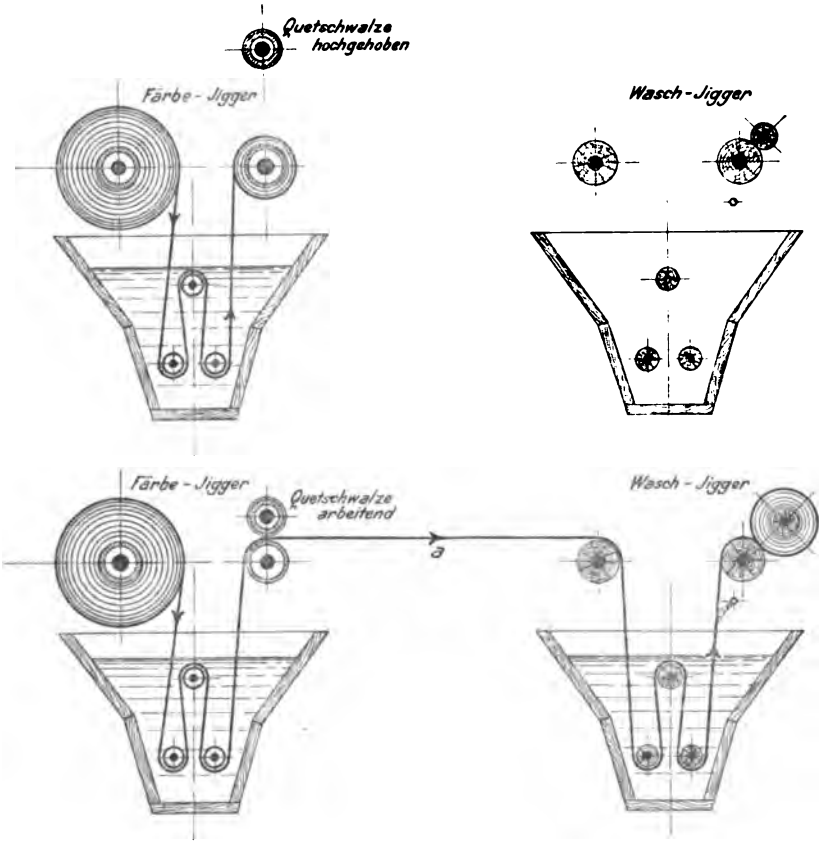


Fig. 13.

3. Stück.

Baumwollwaren im Stück, also gewebte Baumwollstoffe jeder Art, werden zusammengenäht als Band ohne Ende oder strangförmig vorzugsweise in drei Maschinenarten gefärbt: a) im Jigger, b) in der Kontinuemaschine, c) auf dem Foulard.

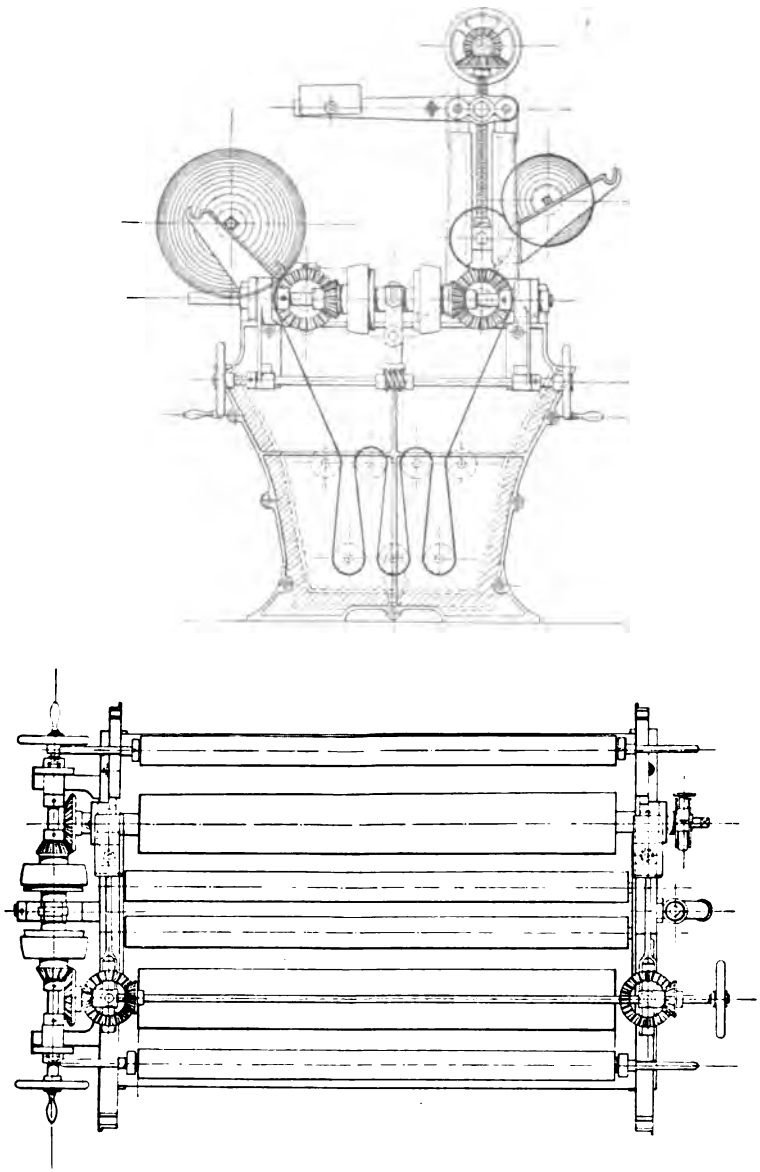


Fig. 14.

Im Jigger wird am meisten gefärbt; der Foulard dient zum Färben für helle und mittlere Nuancen, so daß ein bis zwei Passagen genügen; die Kontinuemaschine ist die leistungsfähigste Maschine und dient zur Massenfabrikation von schwarzen, braunen und blauen Stapelwaren; sie färbt meist in einer Passage fertig.

a) Der Jigger (Fig. 13)

ist eine Breitfärbemaschine mit oder ohne Geweberücklauf und besteht aus einem eisernen oder hölzernen Trog mit eisernen Stirnwänden, in dem die Stückware über mehrere Rollen unter der Flotte von einer Aufwickelungswalze zur anderen geführt wird (Fig. 14). Vor dem Aufwickeln der gefärbten Ware wird gut abgequetscht. Die Passagen werden wiederholt, bis die gewünschte Stärke erreicht ist; schließlich führt man die Ware in den Waschjigger oder in eine Breitwaschmaschine. Letztere, oft mit dem Jigger kombiniert, besteht aus mehreren Trögen, die eventuell durch Luftgänge (z. B. für Immedialindonfärbungen) getrennt sind, und in denen die Ware gespült bzw. nach-

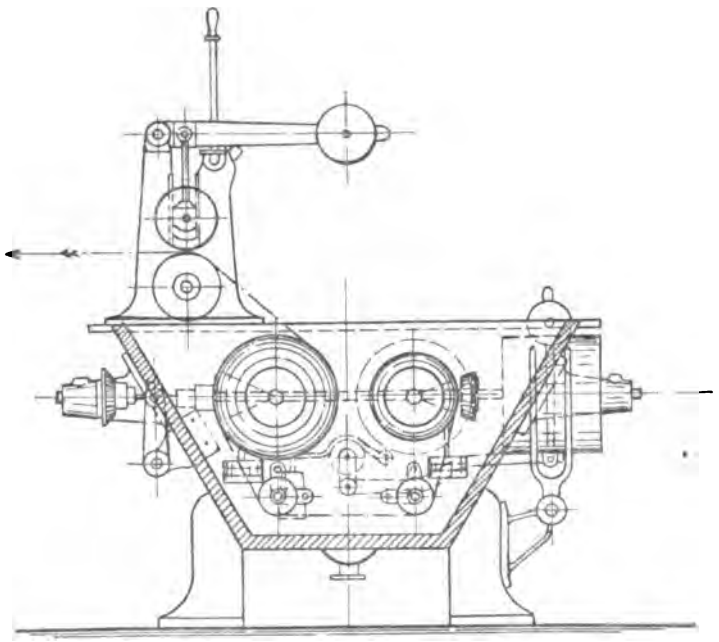


Fig. 15.

behandelt und gespült wird. Der glatte Luftgang in Fig. 13 bei *a* kann auch bei Verwendung eines Waschjiggers verlängert werden, wenn man den Weg, den die Ware in der Luft machen muß, durch eingeschaltete Rollen (siehe Fig. 16) vergrößert.

Für das Färben mit Schwefelfarbstoffen ist wesentlich, daß das gefärbte Material möglichst sofort nach Verlassen der Flotte von deren Überschuß befreit wird, da dieser sich an der Luft in verschiedenem Maße oxydiert und so zu Fleckenbildung Anlaß gibt. Man verwendet daher die erwähnten Quetschwalzen, von denen die obere meistens mit Gummi überzogen, die untere jedoch blank ist, und die durch Hebel- oder Schraubendruck aufeinander gepreßt werden. Oft genügt jedoch der kurze Weg vom Flottenspiegel bis zu den Walzen, um unegale Stellen hervorzurufen. Man verwendet bei

derartig leicht oxydablen Schwefelfarbstoffen mit Vorteil die patentierte[1] Modifikation, derzufolge das Quetschwalzenpaar so angeordnet wird, daß es sich zur Hälfte des Walzenkreisumfanges in der Flotte eingetaucht befindet. Das Material kommt auf diese Weise beim Färben überhaupt nicht in völlig nassem Zustande mit der Luft in Berührung und kann daher auch nicht unegale Stellen bekommen. Hier, wie beim Unterflottenjigger, bei dem die gefärbte Ware überhaupt erst nach der nötigen Zahl von Hin- und Rückpassagen aus der Flotte aufgezogen wird (Fig. 15), ist Sorge zu tragen, daß das Flottenniveau ständig dasselbe bleibt. Dies geschieht durch ein Reservoir mit einem durch Schwimmer regulierten automatischen Zufluß. Weitere Jiggerkonstruktionen sind von *Armitage*[2] und *Vogelsang*[3] angegeben. Das Färben auf dem Jigger ist wirtschaftlich sehr vorteilhaft, hat aber den Nachteil, daß wegen des kurzen Weges, den das Material in der Flotte zurücklegt, die Passagen durch Umsteuern des Walzenganges öfter wiederholt werden müssen.

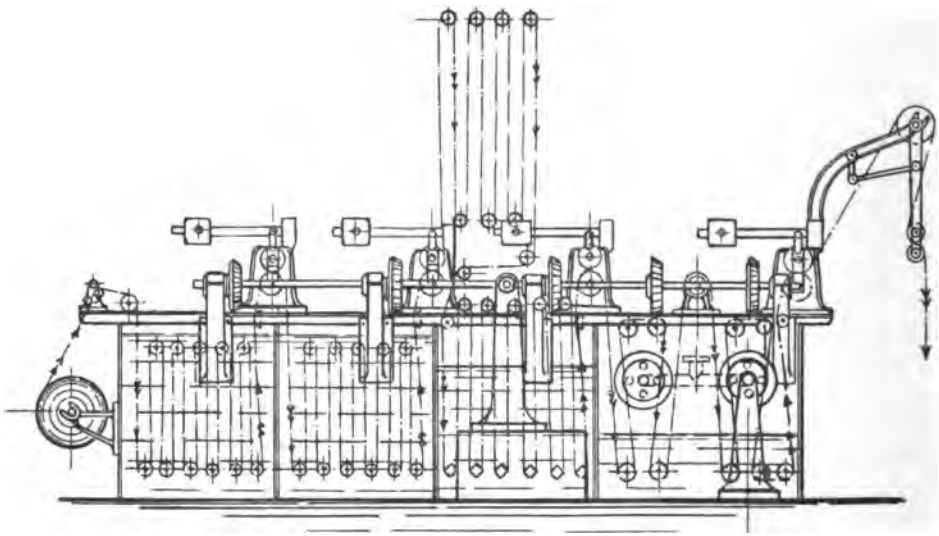


Fig. 16.

b) Die Kontinuemaschine (Fig. 16).

Sie ist nichts anderes als ein großer Jigger, in dem das Stück gezwungen wird, ähnlich wie in der Kettenfärbemaschine einen längeren Weg innerhalb der Flotte zurückzulegen. Dementsprechend sind zwei Färbetröge zu je 5000 l mit je 6 + 5 Leitwalzen nebeneinander gestellt; zwischen beiden befindet sich ein Quetschwalzenpaar, das das Stück vor Eintritt in den zweiten Kasten abpreßt. Beide Kasten haben die Mittelwand gemeinsam; diese ist

[1] D. R. P. 122 456.
[2] E. P. 6523/00.
[3] D. R. P. 115 334.

an einigen Stellen durchlöchert, um die Flottenzirkulation zu ermöglichen. An die Färbetröge schließen sich auch hier wieder die Wasch- bzw. Nachbehandlungskufen an. Eine solche Maschine vermag in 10 Arbeitsstunden 12 km gefärbte Stückware zu produzieren. Vor Eintritt läuft das Stück über Breithalter, die die Faltenbildung verhindern. Natürlich sind auch andere Kombinationen möglich; so schlagen z. B. die *Farbenfabriken vorm. F. Bayer* in Elberfeld für gewisse Färbungen die Verwendung von 5 Kasten vor: der erste dient zum Imprägnieren des Gewebes mit Natronlauge von 15° Bé, im zweiten wird gewässert, im dritten und vierten gefärbt, im fünften gespült; zwischen je zwei Kasten befindet sich ein Quetschwalzenpaar. Die Kontinuemaschine ist die wirtschaftlichste, doch können nur leichtere Gewebe gefärbt werden, da schwerere einen zu großen Druck auf den Bewegungsmechanismus ausüben und den Reibungswiderstand zu groß machen würden.

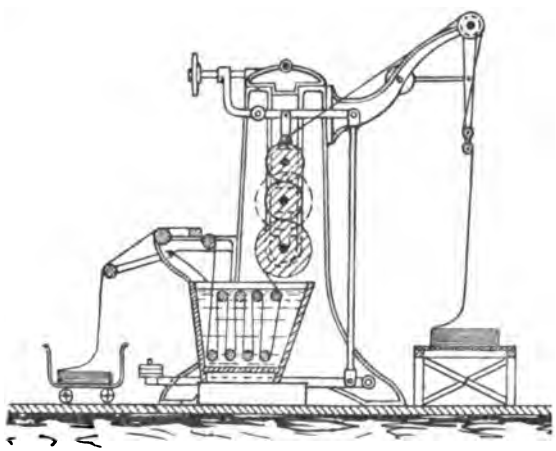


Fig. 17.

c) Der Foulard (Fig. 17) ist eigentlich eine Klotz- und Imprägnierungsmaschine, die jedoch ebenfalls zum Färben mit Schwefelfarbstoffen Verwendung finden kann. Die Maschine besteht aus einem mindestens 100 bis 200 l Flotte fassenden Holz- oder Eisenkasten, in dem kleine eiserne Leitwalzen laufen, die das Stück zwingen, 4 bis 5 Gänge unter der Flotte auszuführen. Das Stück läuft über eine Ausbreitschiene ein, passiert und wird zwischen Rollen abgepreßt. Die Schnelligkeit der Passage im Foulard erlaubt nur schwaches Durchfärben; dieser ist demnach nur für helle und mittlere Nuancen verwendbar.

Schließlich wäre noch auf einen Spezialapparat für Kardenbandfärberei hinzuweisen, der nach *B. Cappios* Prinzip[1] von *Diego Mattei* konstruiert wurde. Seine Beschreibung befindet sich in der untenbezeichneten Literatur[2].

Nach dem Färben wird die Ware gespült und eventuell nachbehandelt. Das erste Spülen erfolgt, wie beschrieben wurde, zunächst in den Spültrögen der Färbereimaschinen; die völlige Befreiung vom letzten Rest der Flotte geschieht in kleinerem Maßstabe durch mechanisches Bewegen der Ware zweckmäßig in fließendem Wasser, im großen in eigens gebauten Maschinen,

[1] Lehnes Färber-Ztg. **1901**, 168.
[2] D. R. P. 72 939, 87 388, 92 261, 94 239.

die zum Waschen und Seifen der Baumwolle sowohl vor als nach dem Färben dienen. Eine sehr genaue Beschreibung und Übersicht über diese Maschinen findet sich in dem Werke von *Ganswindt*, Einführung in die moderne Färberei, (Leipzig). Schließlich wird das Wasser durch Abpressen oder Schleudern entfernt und die Ware **getrocknet**. Man trocknet Ware, die gegen Oxydation nicht mehr stark empfindlich ist (siehe Dämpfer) stets nach dem Prinzip: **wenig Wärme** und **viel Luft**; dieses Prinzip ist nicht nur ökonomisch das richtigste (siehe S. 205), sondern läßt auch eine eventuell nachträglich noch eintretende Oxydation gleichmäßig verlaufen. Lose gefärbte Baumwolle trocknet man z. B. auf Horden bei höchstens 55 bis 60°; diese Horden stehen entweder still oder werden der warmen Luft entgegengeführt. Über die Trocknung von Stückwaren, Cops usw. finden sich Angaben in der einschlägigen Literatur, z. B. *Ullmann*, Die Apparatefärberei, Berlin 1905.

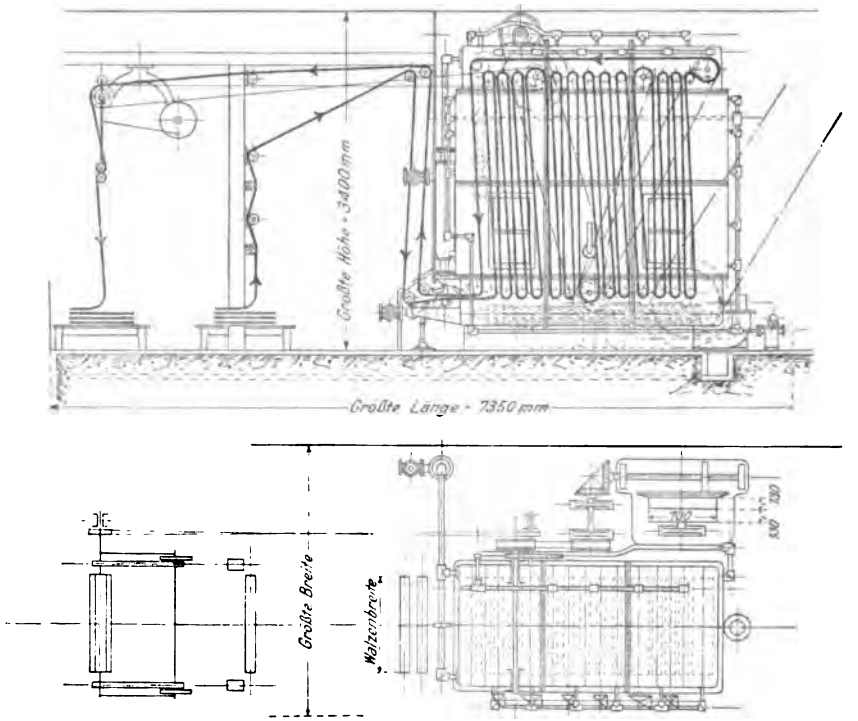


Fig. 18.

Der Dämpfer (vgl. S. 347),

Die Färbungen mancher, und zwar in erster Linie der blauen Schwefelfarbstoffe, vom Typus des Immedialblau C (S. 301), erfordern eine **Nachbehandlung mit lufthaltigem Dampf**, eine Oxydation, zu deren Herbeiführung man sich besonderer Apparate bedient. Die Dämpfer sind je nach Art und Menge des nachzubehandelnden Materiales verschieden große Kam-

mern oder mit dicht aufsitzendem Deckel von dachförmiger Gestalt verschließbare Kufen, in denen die gefärbte Ware der Einwirkung lufthaltigen Dampfes ausgesetzt wird. Strang- und Stückware werden auf Latten oder Rahmen so in den Dämpfer gehängt, daß ihr unteres Ende noch mindestens 10 cm vom Boden absteht, lose Baumwolle und Ketten werden hoch geschichtet. Der Raum wird zweckmäßig vorgewärmt, um zu verhüten, daß sich Kondenswasser auf der Ware niederschlägt; sie wird außerdem durch untergelegte und darüber zusammengeschlagene rohe Baumwollstoffe vor dem Entstehen von Naßflecken geschützt. Der möglichst heiße trockene Dampf strömt unter einem durchlöcherten Doppelboden von unten ein[1], das Dampfzuleitungsrohr besitzt seitlich einen Injektor, eine Düse, durch die Luft mitgerissen wird. Der Dämpfprozeß erfordert in diesen Apparaten je nach dem Farbstoff die Zeit von $^1/_2$ bis 2 Stunden. Für die großen Mengen der von der Kontinuemaschine gelieferten gefärbten Ware werden Dämpfapparate gebaut, in denen auch ein kontinuierliches Dämpfen ermöglicht ist. Die Ware wird, wie aus der Fig. 18 ersichtlich, auf Leitrollen in langem Wege durch den dampferfüllten Raum mit einer Geschwindigkeit von 60 bis 100 m pro Minute geführt und verläßt den Apparat in fertigem Zustande. (Apparat von *Mather & Platt*; andere Systeme von *Preibisch*, *Rump* u. a. siehe *Lauber:* Handbuch des Zeugdruckes.) Der Apparat ist zum Vorwärmen eingerichtet, so daß Kondensation des Dampfes, Niederschlag von Kondenswasser auf der Ware, Tropfenbildung usw. ausgeschlossen sind. Außerdem ist der Boden des Dämpfkastens auch mit Filz belegt.

B. Färberei in mechanischen Apparaten.[2]

Allgemeines.

Das Prinzip des Färbens in mechanischen Apparaten ist, wie erwähnt: ruhende Ware, bewegte Flotte. Die Ware wird demnach in geeigneter Form und in besonders konstruierten Behältnissen von der mit Hilfe von Pumpen, Dampfdruck, Saug- oder Preßluft, oder Zentrifugalkraft in Bewegung gesetzten Flotte durchströmt oder überflutet. Diese Art der Färberei erfordert offenbar 1. eine völlig klare reine Flotte, da das zu färbende Material hier als Filter wirkt und alle, wenn auch nur in geringstem Maße, in der Färbeflüssigkeit vorhandenen festen Verunreinigungen auf seiner Oberfläche oder in seinem Innern quantitativ sammelt, 2. ein möglichst kalkfreies Wasser, da die Fällung des Kalkes durch das Alkali der Flotte auch innerhalb des Materials erfolgen kann. Man verwendet deshalb entweder gereinigtes Kondenswasser oder sorgt für Entkalkung und besonders auch Enteisenung des zur Verfügung stehenden Wassers. Ebenso müssen die Flottenzusätze, besonders das Schwefelnatrium, auf ihre Reinheit geprüft werden; zweckmäßig verwendet man nur durch ein feines Eisenhaarsieb filtrierte Lösungen.

---

[1] D. R. P. 189 805; vgl. 184 324.

[2] Literatur: *Ullmann:* Die Apparatenfärberei, Berlin (Springer) 1905.

Die Vorzüge des Färbens in mechanischen Apparaten sind folgende: Die Möglichkeit der Anwendung kurzer Flotten und daher rationeller Arbeit bei geringstem Verbrauch an Heizmaterial, Farbstoff und Wasser, Beschränkung der Handarbeit auf ein Minimum, Schonung des Materials und Beibehaltung der Form, in der es eingelegt wurde, ferner große Zeitersparnis, da die Spinnmaschinen das Garn in aufgewickeltem Zustande als Cops liefern, die für die Wannenfärberei zunächst in Strangform abgewickelt, gefärbt und nachträglich wieder aufgewickelt werden müssen; weiterhin große Leistungsfähigkeit und, was für die Schwefelfarbstoffärberei vor allem in Betracht kommt: der Färbeprozeß vollzieht sich in einem abgeschlossenen luftfreien Raum, so daß unerwünschte Oxydationswirkungen ausgeschlossen sind.

Es gibt zwei Systeme, die das Färben in mechanischen Apparaten ermöglichen:

1. Das Packsystem.

Das Material wird unter mehr oder weniger starker Pressung in den mit einem weichen Stoff ausgekleideten Färberaum gebracht. Dieser Stoff wird für die Schwefelfarbstoffärberei möglichst dicht gewählt, da er als Filter wirkt und auch die Oxydation des in ihm eingeschlossenen Gutes verhindert. Man kann nach diesem Verfahren allerdings große Partien mit äußerst geringer Flottenmenge färben, doch besteht bei vielen Apparaten die Notwendigkeit, das Material nach dem Färben auspacken zu müssen, um es durch Ausschleudern von der Flotte zu befreien und eventuell nachzubehandeln. Ferner ist der Kraftbedarf ein relativ großer.

2. Das Aufstecksystem.

Dieses ist dem Wesen nach ein differenziertes Packsystem. Die Flotte wird dem als Cop, Kreuzspule oder Bandspule vorliegenden Material durch eine zentrale durchlöcherte Spindel zugeführt. Die Flotte strömt also radial von innen nach außen. Dieses Verfahren braucht weniger Kraft als das Packsystem, da das Material in dünner, der Spulendicke entsprechender Schicht liegt. Die einzelnen Wickel werden dabei gleichmäßiger durchgefärbt und man kann sofort nach dem Färben die Flotte absaugen, die Spulen durch nachströmendes Wasser waschen und schließlich mit Saug- oder Druckluft oder Dampf die Farbstoffe auf der Faser oxydieren. Allerdings ist für das Aufstecksystem die Vorarbeit diffiziler, da nur bei tadelloser Funktion des Apparates mit seinen Nebenbestandteilen und bei völlig gleichmäßiger Zirkulation der Flotte egale Färbungen erzielt werden. Ferner ist das aufgesteckte Material sehr empfindlich, weil die Spitzen der Cops leicht abbrechen. Schließlich sind die durchlöcherten Metall- (oder Draht-) Spindeln oft die Ursache von Fehlfärbungen, da sie sich zuweilen verstopfen und die Flotte dann nur ungleichmäßig passieren lassen. Es gibt sehr viele Konstruktionen für Spindeln aus den verschiedensten Materialien. Für die Schwefelfarbstoffärberei kommen nur Nickel, Eisen und vernickeltes Eisen in Frage (S. 276).

Die *Farbenfabriken vorm. Bayer* in Elberfeld empfehlen Nickelin als Material; eventuell kommen auch Gummispindeln in Betracht[1].

Die wichtigsten Anordnungen der beiden Systeme sind kurz folgende:

1. Packsystem.

In der schematischen Fig. 19 ist *a* der Raum zwischen zwei Siebböden, in den das Material, in Tücher eingeschlagen, verpackt wird. Die Verpackung muß äußerst sorgfältig geschehen, damit keine Zwischenräume oder Stellen leichterer Durchdringbarkeit bleiben, da die Flotte sich stets dort den Weg sucht, wo sie den geringsten Widerstand findet. Die beim Verpacken von Cops und Kreuzspulen verbleibenden Zwischenräume werden mit Flocken, Häcksel, am zweckmäßigsten aber mit Sandsäckchen (nach *Keukelaere*) oder mit Korkstückchen (nach *L. Huillier*) ausgefüllt; oder man bringt die durch eingeschobene Holzstifte vor dem Zerdrücken geschützten Cops in den ausgekleideten Materialbehälter und schüttet gut gewaschenen Sand darüber[2], der nun mit Wasser in jede Fuge geschwemmt wird. Man kann nun färben, indem man die Flotte entweder den Weg *c—a—b* und *b—a—c* hin und her gehen läßt, oder indem man sie zwingt, von *c* durch *a* nach *b* und wieder *c—a—b* zu gehen, so daß sie eine kreisende Bewegung ausführt. Von den verschiedenen Anordnungen[3], die alle auf demselben Prinzip beruhen, ist in Fig. 20 der von der Firma *C. G. Haubold jr., G. m. b. H.*, in Chemnitz gebaute Färbeapparat „K. f." mit einem Bottich und Flottenlauf nach einer Richtung dargestellt[4]. Er besteht aus dem Färbebottich mit je einer Heizschlange für direkten und indirekten Dampf, *a*, und aus dem Materialbehälter *b*. Dieser wird gepackt und mit Hilfe eines Kranes in den Färbebottich eingesetzt. Die Flotte wird mittels einer Pumpe aus den Ansatzkufen geholt und wieder zurückgedrückt. Für das Färben mit Schwefelfarbstoffen ist es wesentlich, daß in Verbindung mit diesem Apparat eine intensiv wirkende Absaugevorrichtung zur Wiedergewinnung der Flotte eingebaut wird, die das Absaugen der Flotte gestattet, ohne daß der Materialbehälter herausgenommen zu werden braucht. Man entfernt nach dem Färben den größten Teil der Flotte mittels der Pumpe, saugt den Rest aus der gefärbten Ware ab und spült sofort durch Nachströmenlassen von Wasser[5]. Die Ausführungsformen dieser Färbeapparate sind vielgestaltig; so kann z. B. die

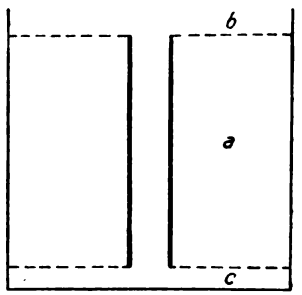


Fig. 19.

[1] Spindelkonstruktionen: D. R. P. 97 293, 75 542, 70 284, 106 597, 119 138.

[2] D. R. P. 134 397.

[3] D. R. P. 65 976, 131 705, 104 397, 102 986, 108 109, 144 768 usw.

[4] D. R. P. 130 828, 142 696, 142 697.

[5] Für Schwefelfarbstoffe kommen ferner der *Obermaier*sche Revolverapparat und jene der D. R. P. 142 768 und 151 411 in Betracht.

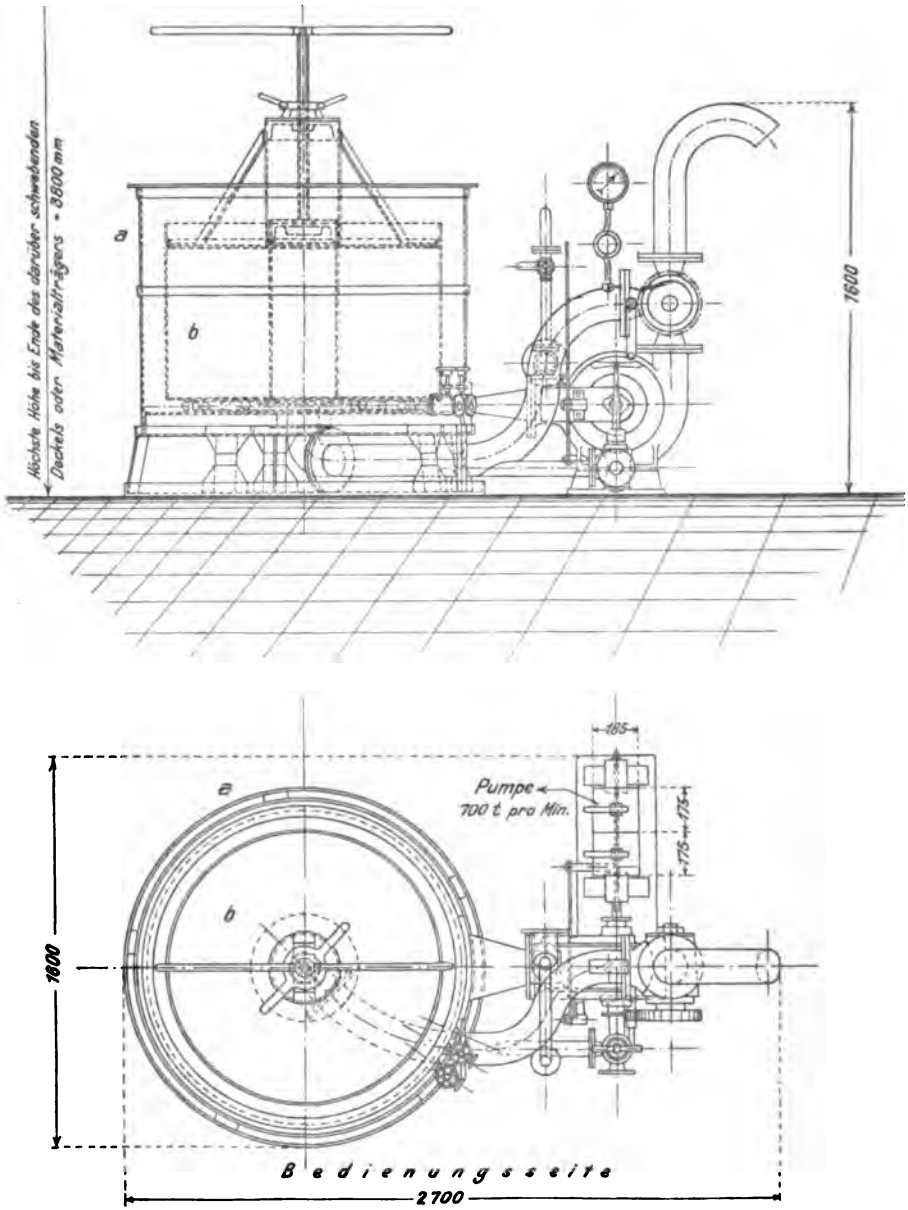


Fig. 20.

Kommunikation der Flotte statt durch ein zentral eingebautes Rohr durch seitlich oberhalb des Färbebottichs gelegene Röhren bewerkstelligt werden, so daß die Packung nicht durch das Mittelrohr behindert wird[1]; oder die Flotte

[1] D. R. P. 100 899, 192 574, 177 710; für alkalische Flotten speziell 116 762; ferner 105 783, 118 848 u. a.

kommuniziert durch einen Ringraum, der um den Materialbehälter herumläuft; ein Flügelrad saugt die Flotte aus dem Mittelraum an und treibt sie seitlich in die Höhe, wo sie durch einen Siebdeckel wieder auf das Material fließt[1]. Zur Ausführung der Hin- und Her bewegung treiben Pumpen (Preßluft oder Dampf, s. u.) die Flotte von dem unter dem unteren Siebboden gelegenen Flottenraum durch das Material nach oben, nach erfolgter automatischer Umsteuerung geht die Flotte auf demselben Wege zurück[2]. Für weiches Material kann schließlich die Flotte auch gezwungen werden, ihren Weg radial zunehmen (Fig. 21), und zwar divergierend[3] von innen nach außen, konvergierend[4] von außen nach innen, pulsierend[5] abwechselnd von außen nach innen und von innen nach außen. In letzterm Falle liegt im Prinzip nichts anderes vor als das Färben eines großen Cop nach dem Aufsteck-

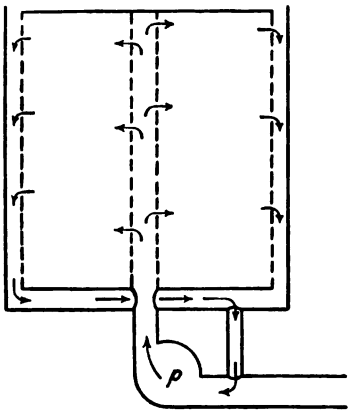


Fig. 21.

system: Das gepackte Material repräsentiert die Wicklungen der Copspule, das zentrale Rohr die perforierte Spindel; die Flotte durchströmt in beiden Fällen radial pulsierend das Material.

2. Aufsteckssystem.

Es gilt im Prinzip dasselbe wie beim Packsystem, nur wird hier das Material geteilt und in einzelnen Cops oder Spulen von der radial pulsierenden Flotte durchströmt. Materialraum und Flottenraum sind ebenfalls durch eine Siebplatte getrennt, auf deren Öffnungen die durchlöcherten Hohlspindeln stecken. Die Bewegung der Flotte erfolgt mit Hilfe von Pumpen, die die beiden Strömungen, von innen nach außen und umgekehrt, herbeiführen. Dampf oder Luftdruck wird bei der Schwefelfarbstoffärberei in mechanischen Apparaten kaum angewendet; ersterer nicht, weil er zugleich Wärme zuführt, was bei Verwendung gewisser blauer Schwefelfarbstoffe, die bei konstanter mittlerer Temperatur gefärbt werden müssen, nicht zulässig ist; die Anwendung von Luftdruck führt zu vorzeitigen Oxydationen; die oxydierende Wirkung der ev. doch zur Verwendung gelangenden Preßluft kann durch erhöhten Zusatz von Schwefelnatrium zur Flotte paralysiert werden. In Verbindung mit den Apparaten, von denen eine Ausführung in folgender Fig. 22 dargestellt ist, steht ferner eine Evakuierungsanlage zur Entfernung der Flotte nach dem Färben, zum Wässern und zum Oxydieren.

[1] D. R. P. 47 427, 106 594, 90 698.
[2] D. R. P. 114 930, 137 079.
[3] D. R. P. 23 177, 33 562, 124 630, 143 613.
[4] D. R. P. 82 325, 135 126, 127 150.
[5] D. R. P. 106 598, 108 225, 134 325.

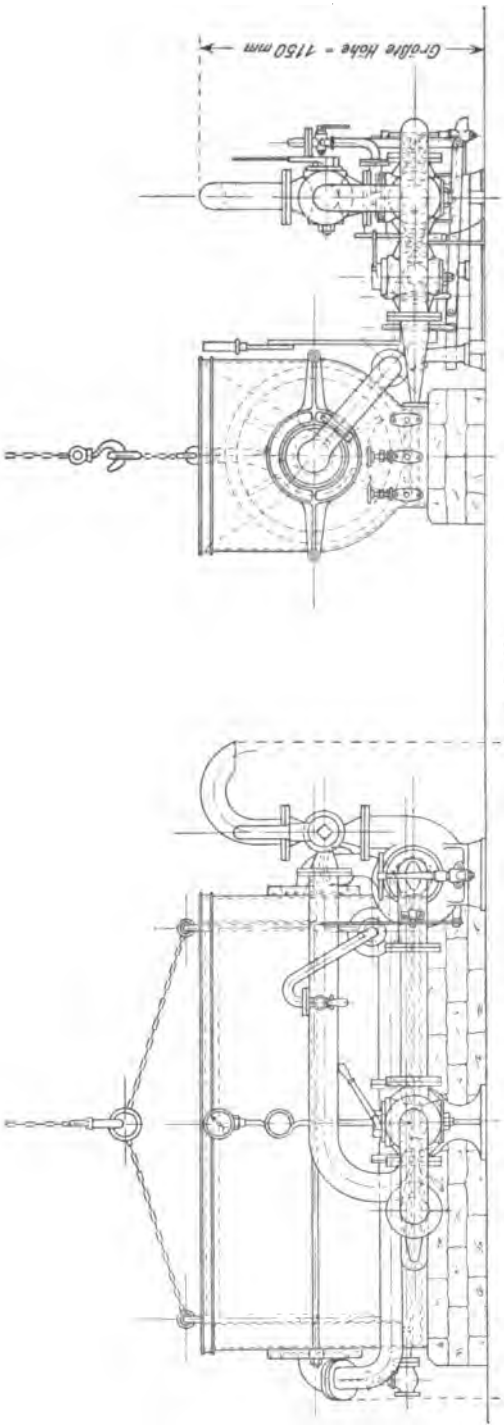
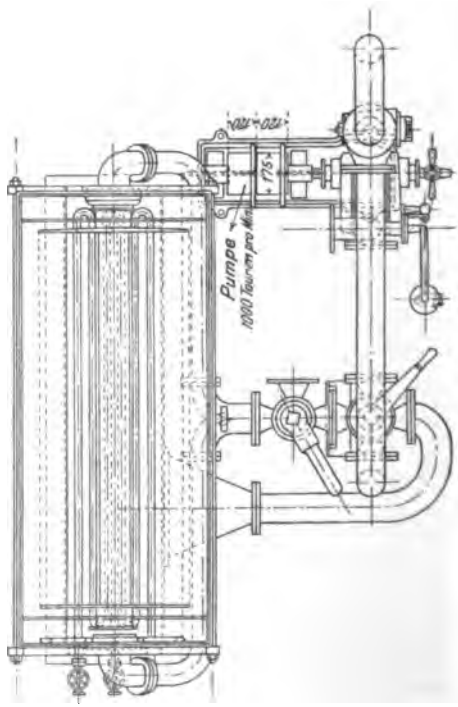


Fig. 22.



Auch hier bestehen keine prinzipiellen Unterschiede in den einzelnen Ausführungsformen: Lose Wickel werden zwecks besserer Raumausnützung nebeneinander, außerdem aber mittels geeigneter Spindelkonstruktionen auch aufeinander gestellt[1]; die Spulen erhalten zuweilen Gehäuse mit kleineren Perforationen als jene der Spindeln; dadurch wird unter einem gewissen Überdruck gefärbt. Durch Einschaltung eines Windkessels zwischen Pumpe und Färberaum kann durch abwechselndes Aufstellen von Vakuum und Kompression die Flotte in kurzen zeitlichen Zwischenräumen durch das Material hin und her geführt werden[2]. Verschiedene Anord-

[1] D. R. P. 73 503.
[2] D. R. P. 82 885.

nungen[1] sehen ferner die Anbringung zweier die Cops tragenden Tafeln in voneinander getrennten Räumen vor; die Flotte tritt in den ersten Raum, durchströmt die Spulen von innen nach außen und geht von hier in den zweiten Raum, um dessen Spulen in umgekehrter Richtung zu durchdringen[2]. Die Cops können ferner auf einer in der Flotte rotierenden Trommel aufgesteckt sein[3]. Für Schwefelfarbstoffe kommen außer dem in der Fig. 22 abgebildeten Apparat der Firma *Haubold*, Chemnitz, auch jene von *Thieß*[4] und andere[5] ganz aus Eisen gebaute Färbemaschinen in Betracht. Sie gestatten, ebenso wie die von der *Zittauer Maschinenfabrik* gebauten Dämpfapparate für Cops, das Dämpfen in sofortigem Anschluß an den Färbeprozeß. Die Apparate sind dann mit den zur Vermeidung der Fleckenbildung nötigen Vorwärm- und Kondensiervorrichtungen versehen (S. 285). Gespült wird das gefärbte Material schließlich (nach vorheriger Reinigung der Pumpe und der Rohrleitungen) durch einmaliges Passieren mit eventuell schwefelnatriumhaltigem lauwarmen Spülwasser. Der Schwefelnatriumzusatz verhindert zwar die Oxydation während des Spülprozesses, zieht aber zugleich etwas Farbstoff ab, so daß hellere Färbungen entstehen.

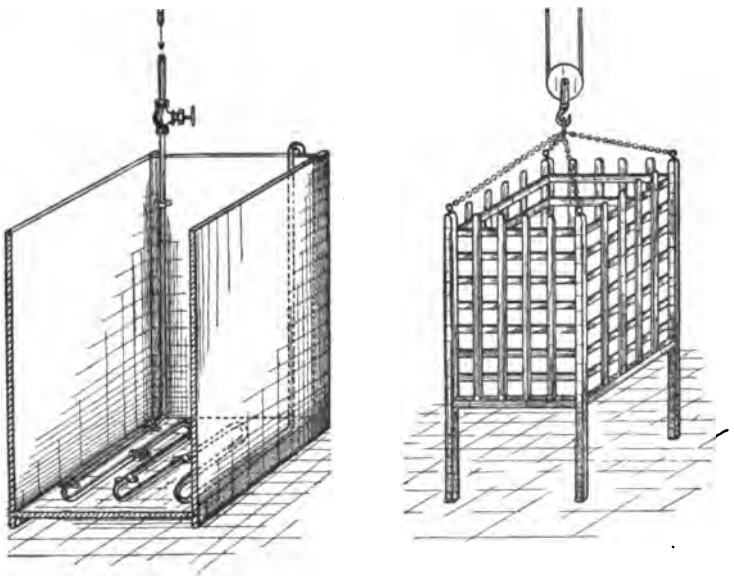


Fig. 28.

C. Schaumfärbeapparate.

Das von *C. Wanke* in Zwickau erfundene Verfahren besteht im Prinzip darin, daß das zu färbende Material (meist nicht zu fest gewickelte Kreuz-

[1] D. R. P. 60 100, 66 947, 118 848, 80 233.
[2] Ferner D. R. P. 103 612, 122 398, 116 780, 133 918, 141 393.
[3] D. R. P. 114 971.
[4] D. R. P. 92 659, 118 848.
[5] D. R. P. 137 754 und 153 574.

spulen) in einem Lattenkäfig mit kurzen Füßen befindlich in einen Metallkasten geschoben wird, auf dessen Boden sich eine Heizschlange befindet (Fig. 23); die sehr kurze, möglichst salzfreie Flotte, etwa 400 l auf 100 kg Ware, darf den Boden des Lattenkäfigs nicht berühren; sie wird mit Türkischrotöl und Schmierseife versetzt, so daß beim Anheizen ein hochgehender dichter Schaum entsteht, in dem sich die Spulen färben. Die dünne Fetthaut, die die Schaumblasen umgibt, löst die dünne Luft- und Wasserschicht, die auf dem Material liegt, ab und bahnt so einen Weg für das Eindringen der Farbstofflösung. Nach etwa 2 Stunden wird der Käfig mit Inhalt herausgenommen und gespült. Das völlige Durchfärben ist bei der Schwefelfarbstoffärberei ziemlich schwierig durchzuführen.

Das Färben mit Schwefelfarbstoffen.

Die Schwefelfarbstoffe verhalten sich färberisch 1. wie die substantiven Farbstoffe, gehen daher mit sehr wenigen Ausnahmen (wie z. B. Echtschwarz) aus schwefelnatriumhaltigem Bade direkt auf die Faser; 2. wie die Küpenfarbstoffe, da sie als Leukoverbindungen auf die Faser gehen; sie sind daher zum Teil auch aus der Küpe färbbar und werden nach dem Färben durch Luft oder andere Oxydationsmittel auf der Faser in den Farbstoff umgewandelt.

Die Beschreibung der einzelnen Färbeprozesse wird sich wie folgt gliedern:

Allgemeines.
A. Baumwolle.
- I. In der Wanne: (Die wichtigsten Handelsfarbstoffe.)
  - a) Lose Baumwolle,
  - b) Garn und Trikot,
  - c) Ketten,
  - d) Stück.
  - Anhang: Das Kaltfärben.
- II. In mechanischen Apparaten:
  - Allgemeines.
  - a) Lose Baumwolle,
  - b) Kardenband und Vorgespinst,
  - c) Garn (Spulen, Cops usw.),
  - d) Gebäumte Ketten.
- III. Schaumfärberei.
- IV. Küpenfärberei.
- V. Nachbehandlung.
- VI. Schwefelfarbstoffe in Kombination mit anderen Farbstoffen.

B. Seide und Halbseide.
C. Wolle und Halbwolle (Shoddy).
D. Leder.
E. Leinen, Halbleinen.
F. Jute, Holz, Ramie usw. (Kunstseide).

Allgemeines.

Vermeidung des schädigenden Lufteinflusses.

Anfänglich bot das Färben mit Schwefelfarbstoffen große Schwierigkeiten, da sich trotz der einfachen Färbemethoden mit diesen neuen Farbstoffen keine egalen Färbungen erzielen ließen. Besonders beim Stückfärben

trat dieser Nachteil außerordentlich hervor; in dem Maße, als der verwendete Farbstoff leicht zur Leukoverbindung reduzierbar war und sich an der Luft leicht oxydierte, wuchs auch die Unegalität der Färbung. Man erkannte jedoch bald, daß die Hauptursache dieser ungleichmäßig erfolgenden Oxydation die nicht schnell genug entfernten Flottenreste waren, und schon die ersten von der Firma *Cassella*, von *Vidal* und der Firma *Hölken* stammenden Vorschläge brachten durch Anwendung einfacher mechanischer Vorkehrungen Abhilfe. Heute spielt der schädigende Lufteinfluß während des Färbens mit Schwefelfarbstoffen kaum mehr eine Rolle.

Vidal hatte schon vorgeschlagen, beim Färben mit der Ware unter der Flotte zu bleiben. Für Garn wurde diese Frage durch Anwendung ⌐¬-förmig gebogener Stöcke seitens der Firma *Cassella* (siehe S. 276) glatt gelöst; bei Stückware erhielt man erst dann befriedigende Resultate, als man auf Vorschlag ebenfalls der Firma *Cassella* am Färbetrog selbst Quetschwalzen anbrachte, die das gefärbte Stück sofort nach dem Färben vom Flottenüberschuß befreien; es wurde ferner Seite 282 geschildert, wie eine etwas andere Anordnung der Quetschwalzen[1] durch teilweises Eintauchen in die Flotte schließlich den Übelstand völlig beseitigte. Die Methode des Färbens unter der Flotte (U-Stäbe bzw. Unterflottenjigger) wurde später verlassen, da sich herausstellte, daß ein größerer Schwefelnatriumzusatz zur Flotte genügt, um die Oxydation auf dem kurzen Wege vom Flottenniveau zu den Quetschwalzen zu verhindern. Ein anderer Vorschlag[2], um das Mißfarbigwerden besonders der Ränder der Ware zu verhindern, ging dahin, durch Aufgießen von kaltem schwefelnatriumhaltigen Wasser auf die der höheren Temperatur wegen eintrocknenden und sich verfärbenden Warenränder gleichmäßige Färbungen zu erzielen. Völlig erklärbar sind die zahlreichen Vorgänge noch nicht, die sich als Folge der Wechselwirkung von Flotte (enthaltend Leukoverbindung und Farbstoff), Luft und Faser, auf der gefärbten Ware abspielen; man kann annehmen[3], daß Farbstoff und Leukoverbindung verschiedene Affinität zur Faser besitzen; die auf die Faser gehende Leukoverbindung oxydiert sich an der Luft sofort, und die so entstehenden unegalen Stellen können sich beim späteren abermaligen Eintauchen in die Flotte nicht wieder verlieren, da das Bad nicht genügend Reduktionsmittel enthält bzw. nicht genügende Reduktionswirkung auszuüben vermag. Dieser Mangel an Reduktionswirkung ist auch die Ursache davon, daß das Stück ungleiche Schwefelnatriummengen enthält; beim wiederholten Eingehen in das Bad nehmen die schwefelnatriumhaltigen Stellen des Gewebes mehr Farbstoff auf und werden so überfärbt. Man hat daher vorgeschlagen, den Schwefelfarbstoff zunächst völlig in die Leukoverbindung überzuführen, bei niedriger Temperatur aufzufärben und nunmehr gleichmäßig an der Luft oder mit anderen Oxydationsmitteln zu oxydieren, d. h. die Schwefelfarbstoffe in der Küpe zu färben[3]. Wenn sich alle Schwefelfarbstoffe genau so wie Indigo verhielten,

[1] D. R. P. 122 456.
[2] D. R. P. 130 849.
[3] D. R. P. 146 797.

wäre natürlich die Küpenfärberei die gegebene Methode. Die Oxydierbarkeit der Schwefelfarbstoff-Leukoverbindungen bewegt sich jedoch innerhalb weiter Grenzen, und ebenso wie es manche Leukoverbindungen gibt, die längere Zeit unverändert auf der Faser haltbar sind, ohne sich zu oxydieren, sind auch Schwefelfarbstoffe bekannt, die direkt aus dem Bade als Farbstoff aufziehen und überhaupt keiner Entwicklung mit irgendwelchen Oxydationsmitteln bedürfen; Seite 36 wurde auf einen Schwefelfarbstoff hingewiesen, der überhaupt keine Leukoverbindung mehr gibt, in Lösung unbegrenzt haltbar ist (während die Farbstoffe, die Leukoverbindungen geben, an der Luft ausfallen) und sich wegen dieser Indifferenz gegen Oxydationseinflüsse auch ohne besondere Vorsichtsmaßregeln direkt fleckenlos auffärben läßt[1].

Eine eigenartige Idee liegt einem Verfahren[2] zugrunde, das den schädlichen Lufteinfluß dadurch ausschalten will, daß es das zu färbende Material während des Färbeprozesses mit einer „ganz dünnen Schwefelwasserstoff- und Kohlensäuregasschicht" umhüllt, um den Luftzutritt an die Ware zu verhindern. Erreicht wird diese intensive Schwefelwasserstoffentwicklung innerhalb der Färbereiräume durch Ansatz einer Flotte, die in je 200 l 1380 g krystallisiertes Schwefelnatrium und 5 kg Natriumbicarbonat enthält. Diese geben nach der Formel $2\,NaHCO_3 + Na_2S = H_2S + 2\,Na_2CO_3$ Schwefelwasserstoff und nach der Formel $2\,NaHCO_3 = CO_2 + H_2O + Na_2CO_3$ Kohlensäure. Es wird „an freier Luft" gefärbt und nach 8—10 Durchzügen, ohne zu spülen, in einem Bade, das auf 700 l 10 kg Essigsäure enthält, nachbehandelt und gespült. In dem Maße, als die Säure dünner wird, entwickelt sich der Farbstoff.

Andere Verfahren zur Verhinderung der unerwünschten Luftoxydation beruhen auf der Wirksamkeit verschiedener Flottenzusätze bzw. auf Ersatz des Schwefelnatriums durch andere den Farbstoff lösende Mittel. So wird z. B. vorgeschlagen[3], statt des Schwefelnatriums trithiokohlensaure Salze zu verwenden, die den Farbstoff besser lösen und die so fest an der Faser haften, daß während des Spülens immer noch etwas Lösungsmittel vorhanden ist, das die Oxydation verhindert. Es wird ferner empfohlen, der Flotte: Alkalisulfhydrate[4], Natriumdi- oder -polysulfid[5] zuzusetzen, ein letztes Spülbad von Tonerdesalzen[6] zu verwenden oder dem Bade Ammonsalze beizufügen[7]. Letztere verlangsamen die Oxydation, es darf aber wegen der Flüchtigkeit der Ammonsalze nur bei mittlerer Temperatur gefärbt werden; ein großer Überschuß ist zu vermeiden, da sonst nicht mehr im Schwefelnatrium-, sondern im Schwefelammoniumbade[8] gefärbt wird, wodurch die Färbungen schwächer werden. Ein Zustz zu diesem

[1] D. R. P. 169 856.
[2] D. R. P. 220 169.
[3] D. R. P. 117 732.
[4] D. R. P. 129 281.
[5] F. P. 329 432.
[6] Anmeldung F. 15 530, Kl. 8 m.
[7] D. R. P. 197 892 (Katigenverstärker).
[8] D. R. P. 130 848.

Patent[1] sieht die Verwendung ähnlicher, die Wirkung des Schwefelnatriums paralysierender Zusätze vor, z. B. Bicarbonat[2], Bisulfitlauge, Alaun, Aluminiumacetat, sogar freie Mineral- oder organische Säuren[3]; diese Zusätze werden der Flotte in solcher Menge zugefügt, daß sie deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht; es darf aber nicht durch Überschuß der Zusätze eine Fällung des Farbstoffes herbeigeführt werden. Schließlich sollen Arylmercaptane, z. B. Thiophenole oder Thionaphthole, als billigstes das Thiokresol des Handels, dadurch, daß sie selbst schneller in Disulfide übergehen als der Farbstoff, diesen vor Oxydation schützen[4]. Oder es werden der Flotte vegetabilische Öle zugesetzt, die rein mechanisch die Faser umhüllen und gegen die Luft abschließen[5].

Das Lösen der Schwefelfarbstoffe und der Flottenansatz.

Von größter Bedeutung für die Schwefelfarbstoffärberei ist die Qualität des Wassers[6]. Hartes Wasser begünstigt die Bildung bronzierender Anflüge; die seine Härte bedingenden Bestandteile werden durch die Flottenzusätze innerhalb des zu färbenden Materiales ausgefällt, wodurch Anlaß zur Fleckenbildung gegeben wird. Auch Kupfersulfat, Chromate und Alaun (Nachbehandlungsmetallsalze) erzeugen Niederschläge. Wenn kein Kondenswasser zur Verfügung steht, muß das vorhandene Wasser demnach durch Aufkochen mit Soda oder Seife enthärtet werden.

Man löst stets zuerst den Schwefelfarbstoff für sich in Holz- oder Eisengefäßen unter Zusatz der nötigen Schwefelnatriummenge. Manche Schwefelfarbstoffe werden nach Spezialvorschriften gelöst, z. B. Immedialreinblau.

Die einzelnen Flottenzusätze haben folgende Wirksamkeit:

Schwefelnatrium löst den Farbstoff und reduziert ihn; trübe, einige Zeit gestandene Bäder werden durch Schwefelnatriumzusatz wieder klar. Zuviel Schwefelnatrium gibt wegen dieser lösenden abziehenden Wirkung hellere Färbungen. Schwefelnatriumhaltige Bäder dürfen ihrer leichten Oxydierbarkeit wegen nicht anhaltend gekocht werden. Zuweilen setzt man als Zusatz Natronlauge bei.

Soda macht das Wasser weicher und verstärkt die Wirkung des Schwefelnatriums. Man nimmt je nach Art des Wassers und der sonstigen Bedingungen 2 bis 8%.

Kochsalz und Glaubersalz wirken aussalzend; sie fördern demnach das Aufziehen auf die Faser; für dunklere Färbungen wird daher mehr, für hellere weniger davon zugesetzt. Die Konzentration des Bades für Schwarzfärbungen ist zweckmäßig 6 bis 7° Bé, für Blaufärbungen 3° Bé; über 9° Bé bronzieren die Färbungen leicht. Es entsprechen in der Wirksamkeit: 10 Teile

---

[1] D. R. P. 213 455.
[2] Vgl. D. R. P. 220 169.
[3] Vgl. A. P. 882 543.
[4] Anmeldung K. 33 660.
[5] F. P. 334 797.
[6] Vgl. A. P. 894 234.

NaCl = 12 Teile Na_2SO_4 calciniert = 24 Teilen Na_2SO_4 krystallisiert. Glaubersalz ist wegen seiner größeren Reinheit und seiner weniger intensiv aussalzenden Wirkung dem gewöhnlich magnesiumhaltigen Kochsalz vorzuziehen.

Dextrin, Glukose, ebenso wie Türkischrotöl, bewirken zuweilen leichteres Durchfärben, besseres Egalisieren und Erhöhung der Intensität der Färbungen.

Temperatur, Flottenverhältnisse usw.

Die meisten Schwefelfarbstoffe lassen sich heiß oder kalt färben; in ersterem Falle wird das Färbebad einmal aufgekocht, dann der Dampf abgestellt und nun nahe der Kochtemperatur gefärbt. Die Echtheiten der bei 20°, 50° oder 90° gefärbten Schwefelfarbstoffe sind dieselben; doch muß beim Kaltfärben das erste Bad verstärkt werden, da es noch weniger ausgezogen wird als beim Heißfärben. Das Flottenverhältnis (d. h. das Verhältnis von Warengewicht zur Flüssigkeitsmenge) für Garn und Flocken ist vorteilhaft 1 : 20, für Stück auf dem Jigger 1 : 5. Allgemein gilt: je kürzer die Flotte (je weniger Wasser auf die sonst gleichen Substanzmengen), desto besser die Ausnützung; je länger die Flotte, desto egaler werden die Färbungen. Der erste Flottenansatz ist das Ansatzbad; da es nicht völlig erschöpft wird[1], muß es unter Zusatz neuer Farbstoff- und Salzmengen weiterbenutzt werden; man färbt dann auf „stehenden Bädern" weiter. Diese brauchen zumeist 20 bis 40% Farbstoff und dementsprechend auch Schwefelnatrium weniger als das Ansatzbad; die hinzuzufügenden Salzmengen richten sich nach der Wassermenge, die zum Korrigieren des Flottenniveaus nötig ist. Die stehenden Bäder der Schwefelfarbstoffe (z. B. der Katigenfarben) lassen sich bis zu einem Jahre aufbewahren.

Färbemethoden.

A. Baumwolle.

I. In der Wanne.

Es ist unmöglich, auf alle Färbemethoden der einzelnen von den verschiedenen Fabriken herausgebrachten Schwefelfarbstoffe einzugehen; wir werden uns daher darauf beschränken, nur einzelne abweichende Vorschriften anzugeben und im übrigen die Färbeverfahren zweier Firmen näher zu beschreiben. Dies dürfte um so eher zulässig sein, als die Unterschiede der von den einzelnen Firmen ihren Kunden mitgeteilten Färbeverfahren untereinander sehr wenig differieren, da diese Färbevorschriften der Öffentlichkeit leicht zugänglich sind.

Das Prinzip der Schwefelfarbstoff-Färberei ist folgendes[2]: Man färbt den in Schwefelnatriumlösung gelösten Farbstoff in möglichst kurzer

[1] Vgl. F. P. 349 914, *J. Schmitt*, Vorschläge zur Wiedergewinnung von Schwefelfarbstoffen aus den alten Bädern durch Ausfällen mit Schwefelsäure.

[2] *M. Bottler:* Färbemethoden der Neuzeit, Halle 1910.

Flotte (unter der Flotte) unter Hinzufügen von rund 60% calciniertem Glaubersalz, 30% Kochsalz und 10% Soda 1 Stunde bei 90°. An Schwefelnatrium verwendet man zum Lösen und Färben je nach Art des Farbstoffes das halbe bis 4fache Gewicht des Farbstoffes. Die Spezialvorschriften sind Modifikationen dieser Grundvorschrift.

Die Kryogenfarben (*Bad. Anilin- und Sodafabrik*) werden am besten wie folgt gefärbt: Auf 45 kg Ware wird der Farbstoff für das erste bis vierte Bad mit der doppelten, für jedes folgende mit derselben Menge krystallisierten Schwefelnatriums unter Zusatz von 2,5 kg calcinierter Soda (alte Bäder brauchen nur 0,25 bis 0,5 kg) heiß in Lösung gebracht; diese Lösung wird dem Färbebade (ca. 900 l Wasser) hinzugefügt, in dem vorher 4,5 bis 9 kg Kochsalz oder calciniertes Glaubersalz für helle, 22,5 bis 27 kg für dunkle Töne gelöst wurden. Man färbt eine Stunde bei 50°. Braun A wird ohne Soda und Schwefelnatrium gefärbt; die Marken Gelb GX, RX, Braun GX, RBX, Olive X, Blau BX, Schwarzblau X, Direktblau GO, Schwarz TBO, TGO benötigen zum Ansatzbad bis zum vierten Bade die 3 bis 4fache Schwefelnatriummenge, die in den folgenden Bädern auf etwa die Hälfte reduziert wird. Blau B, BX, Schwarzblau und Schwarzblau X lassen sich nicht kalt färben.

Katigenfarben (*Farbwerke vorm. Bayer*, Elberfeld) werden in möglichst kurzer Flotte gefärbt, in einem Flottenverhältnis 1 : 17 bis 1 : 20. Die einfachen und die Extramarken Schwarz BFC, 2 R, TW, TR, Tiefschwarz B, Schwarzbraun BW extra konz. erhalten die gleiche Menge Schwefelnatrium wie Farbstoff, die übrigen Extramarken die doppelte Menge. Man löst vorher den Farbstoff in wenig heißem Wasser unter Zusatz von 3 bis 8% calcinierter Soda (schwarze Farbstoffe sind leicht netzbar und können der Flotte direkt zugesetzt werden). Es werden ferner hinzugefügt 5 bis 30% Kochsalz oder die doppelte Menge Glaubersalz. Man färbt $^1/_4$ Stunde kochend, $^3/_4$ Stunde ohne Dampf. Die Katigenindigomarken werden zweckmäßig unter der Flotte unter Zusatz von ebensoviel Glukose als Farbstoff bei 40 bis 60° gefärbt. Soda ist zum eigentlichen Färben nicht nötig, wohl aber werden gegen Schluß des Färbeprozesses etwa 3% Schmierseife hinzugefügt und zu Beginn des Färbens etwa das halbe Farbstoffgewicht Katigenverstärker[1]. Die neueren Färbevorschriften der Elberfelder Farbenfabriken beseitigen durch Änderung der Mengenverhältnisse den Übelstand, daß die dem ersten bis fünften Bade zugesetzten Farbstoffmengen erst vom dritten oder vierten Bad an konstant werden. Man färbt nach diesen Vorschriften in einem Flottenverhältnis 1 : 20:

[1] Die „Verstärker" (Immedial-, Katigen-, Thiogen- usw. Verstärker) bestehen nach *F. Erban* und *A. Mebus* (Chem.-Ztg., Rep. **1907**, 220) aus einheitlichen Salzen, z. B. Chlorammonium, Ammoniumcarbonat, Natriumbicarbonat usw. und haben den Zweck, die Egalität und Intensität der Färbungen zu steigern. Das Arbeiten mit diesen Flottenzusätzen wird durch den unangenehmen Geruch der Bäder erschwert. Siehe D. R. P. 197 892, vgl. 213 455. Es wird daher vorgeschlagen, Bisulfit zu verwenden, wodurch Thiosulfat (ohne Schwefelwasserstoff- und Schwefelabscheidung) gebildet wird.

	Farbstoff	Na_2S	Na_2CO_3	Na_2SO_4
Ansatzbad	20 %	40%	12%	80%
Stehendes Bad	11,5%	8%	1%	—

Thionfarbstoffe (*Kalle & Co.*, Biebrich a. Rhein) werden in der 2- bis 6fachen Menge Wasser unter Zusatz des 1- bis 3fachen Gewichtes an Schwefelnatrium und der Hälfte der nötigen Sodamenge gelöst und die klare Lösung für 50 kg Ware auf 750 bis 1000 l gebracht. Nach Hinzufügen des Sodarestes und 20 bis 40% Kochsalz geht man ein und färbt $^3/_4$ bis 1 Stunde (z. B. Thionschwarz TR, TB, TBG, TG); Blauschwarz B und G werden besonders für tiefe Töne vorteilhaft unter der Flotte gefärbt.

Beim Färben mit Thiogenfarben (*Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning*, Höchst) wird kochend eingegangen; während des Färbeprozesses kocht man für tiefe Töne noch ein- oder zweimal auf. Auf dem Jigger färbt man während der ganzen Zeit nahe der Siedetemperatur. Violett V und B, Heliotrop O und Purpur O werden ohne Soda- und Salzzusatz gefärbt, Khaki O auch ohne Schwefelnatrium[1]. Recht viele Thiogenmarken eignen sich besonders zum Kaltfärben, z. B. Melanogen T und G, Cyanin G und O, Blau B, R, RR, Dunkelrot R und O. In flüssiger, konzentrierter Form[2] als Leukoverbindung kommen Schwarz M, das blauere Schwarz BB und das violettere BRR in den Handel. In doppelt starker Form erscheinen sie als extra konzentrierte Marken.

Von den „Schwefelfarben" (*Akt.-Ges. für Anilinfabrikation*, Berlin) werden Schwefelgrün extra und Gelb R extra mit der 4- bzw. 5fachen Schwefelnatriummenge unter Zusatz von 5 g Soda pro Liter gelöst. Schwarz AW braucht im Gegensatz zu anderen Marken nicht vorher gelöst zu werden; man setzt für 50 kg Ware ein Bad von 1000 l Wasser, 5 kg Soda, 6 kg Schwefelnatrium an, streut 4 bis 5g k Farbstoff ein, fügt 30 bis 40 kg calciniertes Glaubersalz zu und färbt 1 Stunde schwach kochend unter der Flotte.

Eingehendere Besprechung erfahren im folgenden die Immedialfarben der Firma *L. Cassella & Co.*, Frankfurt a. M., und zwar, wie ausdrücklich bemerkt sei, nur aus dem Grunde, weil die Immedialfarben (für Immedial wird künftig die Abkürzung „I.-" gebraucht werden) mit I.-Schwarz an der Spitze die zweite wichtige Epoche der Schwefelfarbstoffindustrie und -chemie eingeleitet und ihre führende Stellung auch in der Folge gewahrt haben; die ersten aus den einfachsten Ausgangsmaterialien hergestellten Farbstoffe der Schwarz-, Reinblau-, Gelb- und Bordeauxreihe waren Immedialfarben[3].

[1] Nach *Bottler:* Färbemethoden der Neuzeit; siehe ferner *A. Sansone:* Komp. d. Färberei-Chemie, Hartleben 1912, S. 184 u. 245.

[2] Anmeldung F. 19 945, siehe S. 254.

[3] Vgl. Chem.-Ztg., **1905**, Rep. 363, gelegentlicher Ausspruch des δ-Korrespondenten. — In dem Werke von *E. Ristenpart* (Einzelschr. zur Chem. Techn. von *Th. Weyl* herausgeg.) Leipz. 1911, findet sich eine größere Zahl von Schwefelfarbstoffausfärbungen.

Tabellarische Übersicht über die wichtigsten I.-Farbstoffe.

(I ist die geringste Lichtechtheit (Kongorot), IV die große des Indigo.)

a) Schwarz.

Echtheiten: Wäsche: hervorragend; Licht: V; Säure: sehr gut; Bügelechtheit: sehr gut, ab Schwarz NN: IV.

Name	Zum Lösen Na_2S %	Echtheiten: Schwefel	Chlor	Bemerkungen
V extra....	50—70	wird blauer	schwach gechlort: gut	blauschwarze Nuance: für Indigogrund.
FF extra ..	50—70	„ „	„	tiefschwarze Nuance: Anilinschwarz-Ersatz.
G extra....	50—70	„ „	„	grünliches Schwarz.
NB	70—100	„ „	weniger wie Schwarz V	für Stück und besonders für Apparatenfärberei.
NG	70—100	„ „	„	grüner als NB.
NRT	70—100	„ „	„	sehr egal färbendes rötl. Schwarz.
NF	70—100	„ „	„	ähnlich NB.
NR	70—100	„ „	„	ist konzentriertes NRT.
NN	100	gut	„	sehr leicht löslich, für Apparatenfärberei.
NNR konz.	100	„	„	violetter als NN.
NNG konz.	100	„	„	grüner als NN, besonders für Stück.
NNB konz.	100	„	echter wie NN	blauer wie NN (besonders für mercerisiertes Garn).
Brillantschwarz B.	70	„	wie V	blaustichig, besonders für mercerisiertes Garn.

b) Braun.

Wäsche- und Säure-Echtheiten: bis auf G: sehr gut oder hervorragend; Bügelechtheit: IV; zum Lösen brauchen B, G, Bronze und Dunkelbraun A: 50%, die übrigen 100% Schwefelnatrium.

Name	Echtheiten: Licht	Schwefel	Chlor	Bemerkungen
B	III	wird rötlicher und heller	unecht	Mischbare Catechutöne, auch für Apparate verwendbar.
G	II—III	„	besser	
Dunkelbraun A .	III	„	unecht	
Bronze.....	III—IV	„	„	für Modenuancen.
Gelbbraun E ...	II—III	gut	wird heller und gelber	das gelbste Braun.
Catechu O[1]	II—III	„	„	lebhaftes Bronzebraun.
Catechu G[1]	II—III	„	„	gedeckte gelbliche Nuance.
Schwarzbraun ..	III	„	schlechter wie Catechu	sehr ergiebig für Grundierung.
D konz.	III—IV	„	„	billige Grundierungsnuance.
W konz.	III	„	„	rötliche, satte Nuancen.
RR.....	III	„	„	

[1] Vgl. Chem.-Ztg. **1908**, 179 und 269.

c) Gelb und Orange.

Gelb D, GG und Orange C, für direkte und Nuancierungsfärbungen, brauchen 100% Schwefelnatrium; Wasch- und Säure-Echtheit: sehr gut; Schwefelechtheit: gut; Chlorechtheit: schlechter wie Catechu (s. oben); Bügelechtheit: IV, Lichtechtheit: II—III, nachbehandelt: IV.

d) Rötliche Töne.

Brauchen zum Lösen 25%, zum Färben im ganzen 100% Schwefelnatrium. Waschechtheit: seht gut; Schwefelechtheit: gut; Chlorechtheit: schlechter wie Catechu.

Name	Echtheiten: Licht	Bügel	Säure	Bemerkungen
Marron B konz.	III—IV	IV	sehr gut	für direkte und Nuancierungsfärbungen.
Bordeaux G konz.	III—IV	IV	„ „	das rötlichste Produkt.
Prune S	III—IV	IV	gut	dunkelviolettes Braun.
Rotbraun 3 R ..	III	III wird vorübergehend gelber	sehr gut	röter als Marron.

e) Grün und Olive.

Sie brauchen zum Färben 100% Schwefelnatrium; Wäsche- und Säureechtheiten: sehr gut; gegen Chlor: unecht.

Name	Echtheiten: Licht	Schwefel	Bügel	Bemerkungen
Dunkelgrün B ..	IV	gut	IV	für Apparate.
Olive B	IV	vorübergehende Nuancenveränderung	IV	gedeckte Töne.
Olive 3 G	III	gut	III	lebhafte Töne.
Khaki G	IV	sehr gut	III—IV	besonders echte Farbstoffe.
Khaki D	IV	„ „	III—IV	

f) Blau.

Die blauen I.-Farbstoffe kann man in folgende Gruppen einteilen:

1. Die Indonmarken: Sie werden im Bade ähnlich wie Indigo völlig zu Leukoverbindungen reduziert; es sind dies die Indone 3 B, B, BBF, BF, IBN, BN, R, RR, RG, RB und Indonviolett B, sämtliche konzentriert. (Den I.-Indon-Marken entsprechen die Katigenindigomarken der *Farbwerke vorm. Bayer*, Elberfeld.) Alle diese Farbstoffe werden bei 50 bis 60°, manche auch bei 30 bis 40° gefärbt.

2. Die Indogenmarken, die weniger leicht reduzierbar sind: GCL, B, RCL, BCL, RRCL, bis auf die ersten beiden konzentriert.

3. Die Direktblaumarken B, IB, R, OD, 4 B, BB, IND und FCL (die letzten vier extra konzentriert), die im Bade nicht reduziert werden; ferner

4. die Blaumarken C, CB und CR und Neublau G konz., die ebenfalls direkt färbbar sind, aber erst durch Dämpfen oder oxydierende Nachbehandlung entwickelt werden.

Abseits stehen: I.-Reinblau (Paste und Pulver konz.), das lebhafteste reinste Blau, und I.-Grünblau CV, das beim Nachoxydieren blau wird.

Die Farbstoffe dieser einzelnen Gruppen unterscheiden sich im Tone recht erheblich voneinander; so ist z. B. Indon 3 B die am meisten grünstichige Marke, Indon R (die am häufigsten verwendete Marke) ist mittelblau und gibt Indigotöne, während über Indon RR, die röteste noch blaue Marke, der Weg zum Indonviolett B führt. In den Eigenschaften differieren nur die einzelnen Gruppen ihrer verschiedenen Abstammung wegen; deshalb unterscheiden sie sich auch in der Färbbarkeit. Die wesentlich chlorechteren Indogene egalisieren bei weitem besser als die Indone, weil sie nicht so leicht reduzierbar sind; die billigen Direktblaumarken, wieder von anderer Abstammung, zeichnen sich durch ihre einfache Färbbarkeit aus. Die Blaumarken schließlich kommen in erster Linie für entwickelte Färbungen in Betracht. Über Indigoschatten unter Verwendung von blauen I.-Farben siehe S. 326.

a) Lose Baumwolle.

Beim Färben der losen Baumwolle mit Schwefelfarbstoffen kommt es weniger auf Gleichmäßigkeit der Färbungen als auf große Produktion an. Sie wird daher vor dem Färben nicht mit Soda abgekocht, sondern bloß gut genetzt, um so mehr, als die alkalische Abkochung die Knötchenbildung befördert. Lose, mit Schwefelfarbstoffen gefärbte Baumwolle wird nachträglich meistens mit loser Wolle zusammen gekrempelt und erfährt daher, um sie geschmeidiger zu machen, eine Nachbehandlung in einem Schmelzbade, d. i. in einer Abkochung von 3 Teilen Olein, 1 Teil Seife und 0,5 Teilen Ammoniak.

Man färbt in Holz- oder Eisengefäßen (S. 276), die Farbstoffe müssen gut gelöst sein, starkes Kochen und Krücken ist der Klumpenbildung wegen zu vermeiden. Die Flotte wird durch eine Heizschlange unterhalb des Siebbodens mit direktem Dampf geheizt. Das Flottenverhältnis ist zweckmäßig 1 : 15 bis 1 : 18. Man geht mit der genetzten Baumwolle ein, kocht 10 bis 20 Minuten und läßt nach Abstellen des Dampfes $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde ziehen. Bei stärkerer Beschickung des Bades mit Farbstoff läßt sich die Färbedauer abkürzen. Es wird vorteilhaft unter der Flotte gefärbt. Nach dem Färben wird auf ein über dem Färbebottich liegendes Lattengitter geworfen, so daß der Flottenüberschuß abläuft; dann wird in eisernen gummierten oder verzinnten Zentrifugen der Rest der Flotte entfernt. Je nach dem verwendeten Farbstoff wird entweder gleich gespült (Direktblau, Indogen, Schwarz, Braun, Gelb) oder zunächst $^1/_2$ bis 1 Stunde gelagert (I.-Reinblau) oder gedämpft (Blau C, CR) und dann gespült. Die ersten Spülbäder

werden der Flotte als Ersatz des verlorenen Flüssigkeitsquantums wieder beigegeben. Nachbehandelt wird lose Baumwolle selten, da sie dadurch zum Verspinnen zu hart wird; eventuell wird später stark zu fettende Ware (Vigognespinnerei) unter Zusatz von Soda mit Metallsalzen nachbehandelt.

Im folgenden sind einige Flottenansätze für das Färben loser Baumwolle mit I.-Farben tabellarisch zusammengestellt. Mit sehr geringen Abänderungen gelten diese Vorschriften für alle Schwefelfarbstoffe; einige Unterschiede, die sich beim Färben speziell mit Katigenfarben ergeben, folgen als Anhang. Man verwendet für 50 kg lose Baumwolle, Flottengröße 800 l, in Prozenten, auf das Gewicht der Ware bezogen:

	Farbstoff	Na_2S	Na_2CO_3	NaCl	NaOH
Schwarz-Ansatz	18—20	14—16	8	60	—
Weiterfärben	20—24	16—20	4	12—16	—
Direktblau-Ansatz	4—12	4—12	2	8—24	—
Weiterfärben	4—10	4—10	$^1/_2$—1	2—6	—
Blau-C-Ansatz	10—20	10—20	—	10—20	3—4
Weiterfärben	10—24	10—24	—	8—12	2—3
Braun-Ansatz	8—16	4—8	4—8	40—80	—
Weiterfärben	12—24	4—10	2—3	12—24	—
Indone konz.-Ansatz	2—10	6—20	3—6	2—12	für helle und
Weiterfärben	1,6—6	3,2—12	0,4—1	0—2	Mittel-Nuancen.
Indone konz.-Ansatz	10—16	20—32	3—6	12—24	für dunkle
Weiterfärben	7—10	12—16	0,4—1	2—10	Nuancen.
Indogen-Ansatz	2—10	6—20	3—6	4—16	für Hell und
Weiterfärben	1,6—6	3,2—10	0,4—1	0—2	Mittel.
Indogen-Ansatz	10—16	20—32	3—6	16—32	für Dunkel.
Weiterfärben	6—9	12—14	0,4—1	2—10	
I.-Reinblau-Ansatz ...	1—10	1—5	2—4	4—10	für Hell.
Weiterfärben	0,5—5	0,5—2,5	0,5—1	0—4	
I.-Reinblau-Ansatz ...	10—20	5—10	4—5	20—40	für Dunkel.
Weiterfärben	5—9	2,5—4,5	1—1,2	4—10	
Neublau-Ansatz	6—12	12—20	—	4—12	0,8—1,6 für Hell.
Weiterfärben	4—8	6—12	—	0—2	0,2—0,4
Neublau-Ansatz	12—20	20—30	—	12—24	1,6—3,2 für Dunkel.
Weiterfärben	8—12	12—18	—	2—10	0,2—0,4

Die Indone (R, RR, RG, RB, BF) konzentriert geben mit 100% Glukose im Ansatz und 5 bis 10% im Weiterfärben vollere, rötere Nuancen, besonders wenn die Ware vorher gut genetzt war; die Flotte wird weiterhin mit 1 bis 2% Türkischrotöl versetzt; man färbt bei 50 bis 60°. (Neublau wird ohne Türkischrotöl gefärbt.)

Indogen GCL gibt bei 40 bis 50° lebhaftere und grünlichere Töne.

Die Färbungen mit Direktblaumarken werden durch Luftoxydation (vor oder nach dem Spülen) tiefer unf röter, ebenso, wenn man sie mit 1 bis 2 g Soda und 1 bis 2 g Seife pro Liter Flotte aviviert.

Von allen konzentrierten Marken benötigt man nur das halbe Farbstoffgewicht, die übrigen Zusätze bleiben, wie in der Tabelle angegeben ist.

I.-Reinblau wird $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde bei 30 bis 40° gefärbt unter Zusatz von 2% Türkischrotöl im Ansatz und $^1/_2$% im Weiterfärben.

Die Indone, Dunkelblau und Indogen GCL konzentriert werden vorteilhaft mit I.-Verstärker (siehe Fußnote S. 297) gefärbt. Letzterer löst sich leicht und verursacht besseres Aufziehen, was sich in den erhaltenen gedeckteren Tönen und der besseren Erschöpfung des Bades zeigt.

Die Katigen-, Schwarz- und Blauschwarzmarken werden unter Zusatz von Türkischrotöl gefärbt. Die Blaumarken R und B werden zur Erzielung gedeckterer Töne mit Chromblau 2R, Blauschwarz R und 4B usw. abgestumpft. Ein Übersetzen mit basischen Farbstoffen (S. 327) ist unnötig. Für helle Töne auf losem Material verwendet man Katigenindigo B oder B extra plus Katigengrün 2 B oder Chromblau 5 G, weil die Indigomarken allein zu rot sind. Mittelblau wird mit Indigo B, gedeckte Töne werden mit Indigo B plus Chromblau 2 R oder Blauschwarz R gefärbt.

b) Garn.

α) Gewöhnliche Baumwolle.

Wenn das Garn vor dem Färben abgekocht werden soll, so geschieht dies mit 4 bis 6% Soda; Seife ist teurer, außerdem können die auf der Faser verbleibenden Reste auch zu unegalen Stellen führen. Man färbt Garn in bedeutend größerem Maßstabe als lose Baumwolle mit Schwefelfarbstoffen, und zwar meistens in Strangform; die mechanische Bewegung erfolgt vor allem durch Handbetrieb. Die Flotte darf nur schwach wallen, da sich sonst die Stränge leicht verfilzen; aus demselben Grunde ist das Aufschlagen der Garne nach beendetem Färben zu vermeiden. Die Flotte nimmt man etwas länger als für lose Ware; man geht mit dem abgekochten Garn ein, zieht 4 mal hintereinander, dann alle 5 bis 10 Minuten einmal um, schließlich vor dem Ausgehen noch 2 bis 3 mal und quetscht dann nach einstündigem Färben bei 90° ab. Für 50 kg Garn in 1000 l Flotte werden in Prozenten vom Warengewicht gebraucht:

Z. B. für:

	Farbstoff	Na_2S	Na_2CO_3	NaCl	Rotöl
Schwarz-Ansatz	18—24	16—20	10	70	—
Weiterfärben	20—24	16—20	4	12	—
Direktblau-Ansatz .	6—14	8—16	2	6—14	2
Weiterfärben	5—10	5—10	0,5	3—6	0,5

Die Indone und I.-Reinblau werden auf gebogenen Stöcken unter Zusatz von 0,5% Rotöl bei 30 bis 35° unter öfterem Umziehen $^1/_2$ Stunde gefärbt; man quetscht stockweise ab, verhängt ohne zu spülen, wie beim Färben der Neublaumarken ca. $^1/_2$ Stunde, dann wird erst gespült.

Direktblau und Indogen können auf geraden oder gebogenen Stöcken gefärbt werden; dann wird gespült.

Die Blaumarken können statt mit Lauge auch mit Soda gefärbt werden; die Färbungen werden so gedeckter und weniger lebhaft.

Die Indone R und 3 B werden nach einer Spezialvorschrift ähnlich wie Indigo gefärbt, indem je 5 Stöcke à 2 Pfd. Garn zweimal durchgezogen und abgewunden werden, bis die Partie von 50 bis 100 Pfd. engl. fertig ist. Man besetzt eine Flotte von 500 l mit:

in 50 Liter Wasser gelöst:	vom 3. Bad an:
2,5 kg Indon R konz.	1,5 kg
0,25 kg Indon 3 B konz.	0,2 kg
6 kg Na_2S	3,5 kg
4 kg Glukose	0,5 kg
2,5 kg Soda, calcin.	0,5 kg
5 kg Na_2SO_4	1,0 kg

Von dieser Lösung wird die Hälfte der Flotte zugesetzt; man färbt 50 engl. Pfd. Baumwolle, setzt die zweite Hälfte zu, färbt wieder 50 Pfd. usw. Man erreicht nach dieser Färbemethode auch dann Egalität, wenn verschieden große Partien zu färben sind. Ähnlich wie Garn werden Trikotwaren behandelt.

β) Mercerisiertes Garn.

Da die Affinität der Schwefelfarbstoffe zu mercerisiertem Garn größer ist als zu nicht mercerisierter Baumwolle, wird 1. ohne Salzzusatz gefärbt (dies gilt besonders für die Blaumarken), 2. geht man mit mercerisiertem Garn vorteilhaft bei niederer Temperatur ein, um besseres Egalisieren zu erzielen; aus demselben Grund empfiehlt sich Zusatz von Türkischrotöl oder Monopolseife; 3. wird die Farbstoffmenge verringert, oder die Schwefelnatriummenge um $^1/_4$ vergrößert. Nach dem Färben erst zu mercerisieren, ist selten vorteilhaft, da beim vorherigen Mercerisieren 25% Farbstoff gespart werden und der Glanz des Garnes durch das Färben in keiner Weise beeinträchtigt wird. Soll dennoch nach dem Färben mercerisiert werden, so empfiehlt es sich, wegen der Neigung sämtlicher Schwefelfarbstoffe, bei längerer Berührung mit Lauge auszulaufen, sofort nach dem Mercerisieren zu strecken und zu spülen. Das nachträgliche Mercerisieren halten von I.-Farben am besten aus: Gelb D, Orange C, alle Indone, Dunkelgrün B, Olive B und 3 G, Catechu O und G, alle Schwarz- und alle Braunmarken. — Färben und Mercerisieren in einer Operation zu vereinigen, wurde schon 1896 versucht[1]. Die wenigen damals bekannten Schwefelfarbstoffe, z. B. Verde italiano, Vidal- und Echtschwarz, Katigenschwarzbraun, wurden vorher gelöst, in eine Flotte mit dem 10fachen Gewicht Wasser und dem doppelten Gewicht Natronlauge eingetragen und die gespannte oder ungespannte Baumwolle 6 bis 10 Stunden kalt eingelegt. Durch dieses Verfahren wurden zugleich die Nuancen geändert: Verde italiano wird schwarzgrün, Katigenschwarzbraun wird zu einem tiefen Schwarz.

Man verwendet zum Färben des vorher gut genetzten mercerisierten Garnes von I.-Schwarzmarken besonders Brillantschwarz B, Schwarz NBB konz., BF konz., FF extra (bzw. von Katigenmarken das grünstichige

[1] D. R. P. 99 337; siehe auch die zurückgezogene Anmeldung F. 20 262.

Katigenschwarz TG). Außerdem werden von anderen Nuancen empfohlen: I.-Gelb D, Orange C, Marron B konz., alle Indone, Direktblau IB, Catechu O, G, R, Gelbbraun E.

c) Ketten.

Das Garn gelangt in diesem Falle nicht als Strang zum Färben, sondern als glattes nicht gedrehtes Band (S. 275). Das Färben der Ketten bedeutet Zeit- und Materialersparnis sowie Schonung der Ware, da das Abhaspeln der Cops zum Strang und das Wiederaufhaspeln nach dem Färben wegfällt. Allerdings können Ketten nur auf eigens konstruierten Maschinen gefärbt werden (siehe S. 277, Fig. 11).

Die Ketten werden zuerst gut ausgekocht (entschlichtet), eventuell durch ein warmes 4 bis 6proz. Natronlaugebad genommen; das Färbebad befindet sich während der Kettenpassage in schwachem Kochen.

In kleinen Maschinen passiert man 2 bis 4mal in folgendem Ansatz: Erste Passage pro Liter Flotte: 3 g Soda, 20 bis 25 g Na_2S, 3 g Dextrin, 2 g Rotöl, 30 bis 35 g I.-Schwarz, 30 g Glaubersalz. Für jede folgende Passage werden vom Kettengewicht hinzugefügt: 0,5% calcin. Soda, 8 bis 9% Na_2S, 0,5% Dextrin, 0,5% Rotöl, 10 bis 12% I.-Schwarz, 3% Glaubersalz. Der Salzgehalt des Bades muß mit dem Aräometer öfters kontrolliert werden; nach der letzten Passage wird endgültig abgequetscht und gespült. — Beim Färben in einer großen Maschine (S. 277, Fig. 11) werden während der einmaligen Passage allmählich Farbstoff und Zusätze in Lösung hinzugefügt. Für das Färben mit eingelagerter Kette wird beispielsweise folgender Ansatz gewählt: Für 200 kg Kette:

Im Ansatz: 3000 l Wasser:	zum Weiterfärben kommen hinzu:	
10 kg Soda;	0,5% Soda	vom Kettengewicht.
24 kg Na_2S;	7—8% Na_2S	
60 kg Glaubersalz;	3% Glaubersalz	
32 kg I.-Schwarz;	9—10% Farbstoff	

Für Braunmarken, z. B. Katigenschwarzbraun N, wird nur $^1/_3$, höchstens die Hälfte des Farbstoffgewichtes an Schwefelnatrium genommen. Die Direktblaumarken brauchen dieselbe Menge Schwefelnatrium wie Farbstoff und werden nach kurzer Lüftung direkt gespült; Blau und Neublau werden nicht gespült, sondern sofort gedämpft oder in einen warmen Raum eingelegt. Die Indonmarken R, RR, RG, RBB, konz., ebenso wie Indogen, geben, mit Glukose gefärbt, vollere und rötere Nuancen, sie erhalten eine 10 bis 20 m lange Luftpassage zwischen Flottenbehälter und Spülkasten. Helle und lebhafte Blautöne erzielt man mit Indon und Indogen GCL bei 30 bis 50°, gedecktere dunklere Töne bei Siedetemperatur.

d) Stückware.

Die Stückfärberei mit Schwefelfarbstoffen verläuft glatt und ohne störende Nebenerscheinungen, wenn die Stücke vorher gut mit Soda ausgekocht und

gespült sind. Dieser Bäuchprozeß mit dem vorangegangenen Sengen entfernt die Verunreinigungen und entschlichtet das Gewebe. Für helle Nuancen muß vorher gebleicht werden, billige Massenwaren werden nur gesengt und nicht gebäucht. Das Kochen mit alkalischen Flüssigkeiten erfolgt im Jigger in Strangform; nur schwere Stoffe, Velvet u. dgl., werden breit gewaschen. Das Färben mit Katigenfarben setzt folgende Bedingungen für eine gut verlaufende Stückfärberei voraus: 1. Das Stück muß faltenlos laufen; 2. die Flotte muß während des Färbens gelinde kochen; 3. vor dem Spülen muß gut abgequetscht werden; 4. das erste Spülbad muß warm sein und enthält zweckmäßig etwas Schwefelnatrium; 5. nachzubehandelnde Ware muß nach dem Spülen, vor Zugabe der Metallsalze durch ein heißes Bad von 0,5 bis 0,75% Chromat und Essigsäure laufen.

Die Schwefelfarbstoffe sind für Stückware besonders geeignet, vor allem die schwarzen als Ersatz für Oxydationsschwarz (Anilinschwarz) für Konfektions- und Futterstoffe, gewisse Blaumarken als Ersatz für Indigo, braune Schwefelfarbstoffe an Stelle von Catechu, da jene dem natürlichen Catechu an Wasch- und Tragechtheit überlegen sind[1].

Für Katigenfarben wird empfohlen, die Stücke durch Behandlung mit Natronlauge von 10° Bé und etwas Türkischrotöl bei 40 bis 50° vorzubehandeln und nach dem Färben zu dunkel ausgefallene Nuancen mit 5 bis 10proz. Schwefelnatriumlösung abzukochen, eventuell mit Chlorlösung von 0,5 bis 1° Bé nachzubehandeln.

Ein Ansatz für Stücke auf dem Jigger ist beispielsweise folgender: 30 bis 50 g I.-Schwarz + 25 bis 40 g Na_2S + 5 g Soda + 10 bis 15 g NaCl + 3 g Rotöl. Die Ware erhält 6 bis 8 Passagen, während des Laufes werden noch 9 bis 12% Farbstoff und 8 bis 10% Schwefelnatrium vom Warengewicht beigefügt. Wenn große Ballen gefärbt werden, empfiehlt es sich, bei der letzten Passage um $^1/_4$ mehr Schwefelnatrium als bei den vorhergegangenen Passagen zuzugeben. Ähnlich färbt man die Blaumarken und I.-Direktblau. Auch hier braucht man von den konzentrierten Marken B und IB nur die halbe Farbstoffmenge zu nehmen. Durch eine kurze Luftpassage werden die Blautöne lebhafter.

I.-Reinblau färbt man mit folgendem Ansatz (pro Liter Flotte):

	für dunkle Töne	für helle Töne
Farbstoff	30 g	8—10 g
Na_2S	10 g	6 g
Na_2CO_3	3 g	3 g
Türkischrotöl	2 g	2 g
NaCl	30 g	10 g

Während der 4 bis 8 Passagen (bei 50 bis 60° innerhalb $^3/_4$ bis 1 Stunde) kommen noch hinzu für helle Töne 3% Farbstoff und 3% Na_2S, für dunkle Töne 10% Farbstoff und 6% Na_2S.

[1] Chem.-Ztg. **1908**, 179 und 269.

Die Indonmarken erhalten folgenden Ansatz:

	Hell und Mittel		Dunkel	
	Ansatz pro Liter	Weiterfärben (Warenproz.)	Ansatz pro Liter	Weiterfärben (Warenproz.)
Farbstoff	2—8 g	1,5—4%	8—15 g	4—8%
Na_2S.....	6—20 g	3—8%	20—35 g	8—16%
NaOH	1—2 g	0,2—0,5%	1—2 g	0,2—0,5%
Rotöl	1—2 g	0,5—1%	1—2 g	0,5—1%
NaCl.....	2—10 g	0—5%	10—20 g	0—10%

Mit denselben Ansätzen wird Indogen gefärbt. Man färbt Indone $^3/_4$ Stunde im heißen Bad mit 4 bis 6 Passagen fertig; nach 10 bis 20 m Luftpassage wird sofort gespült. Glukosezusatz zur Flotte erzeugt auch hier rötere und vollere Nuancen. Indogen wird heiß mit möglichst wenig Passagen gefärbt; Luftoxydation ist hier nicht nötig.

Ein Ansatz für das Färben auf dem Foulard ist folgender (pro Liter Flotte):

10—60 g Farbstoff,
20—120 g Na_2S,
1—2 g NaOH,
2 g Türkischrotöl.

Das Türkischrotöl kommt zuletzt hinzu. Man geht bei 50 bis 70° mit der trockenen, vorher abgekochten Ware ein und erwärmt mit indirektem Dampf weiter.

Ein Ansatz für das Färben in der Kontinuemaschine ist beispielsweise für Indon folgender: Beide Farbkästen à 3000 bis 5000 l werden besetzt mit (pro Liter Flotte):

	Verstärkung während des Färbens (Warenproz.)
5—15 g Farbstoff	3—8 %
10—30 g Na_2S	6—16%
1—2 g NaOH	0,5—1 %
1—2 g Glukose	0,5—1 %
5—15 g NaCl	—

Man färbt in einer Passage bei 40 bis 50°, eventuell auch bei 80° bis zur Kochtemperatur. Für I.-Schwarz:

Ansatz	Verstärkung während des Färbens
25 g Farbstoff	11—12%
15 g Na_2S	8—9 %
3 g Na_2CO_3	0,5%
2 g Türkischrotöl	0,5%
20 g NaCl	3%

Man passiert auch hier nur einmal bei 4 Minuten Dauer der Passage in kochender, aber nicht wallender Flotte. Das Stück geht nach dem Abquetschen in die Breitwaschmaschine oder in den Jigger mit Spritzvorrichtung zum Waschen, Das Spülen ist besonders bei der Stückfärberei von großer Bedeutung, da ungespülte Stücke zum Abreiben neigen[1].

[1] Über ein „verbessertes" Färbeverfahren siehe F. P. 361 995.

Anhang: Das Kaltfärben.

Unter Kaltfärben versteht man die Ausführung des Färbeprozesses bei etwa 30°. Nach *Ganswindt* ist die Eigenschaft der Baumwolle, in kaltem oder besser lauwarmem Bade angefärbt zu werden, unabhängig von der Natur und Zahl der Zusätze; es ist ausschließlich eine Funktion der Löslichkeit des betreffenden Farbstoffes. Die beste Löslichkeitstemperatur ist auch die beste Färbetemperatur. Die meisten Schwefelfarbstoffe färben aber jedenfalls bei mittleren und höheren Temperaturen am besten, obwohl sie auch kalt gut löslich sind; auffallend ist ferner, daß ein Zusatz von Phosphaten und Boraten zur Flotte das Aufziehen bei niederer Temperatur wesentlich begünstigt[1]. Wenn auch die Echtheiten der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Färbungen dieselben sind — eine so intensive Durchfärbung wie nahe der Kochtemperatur findet beim Kaltfärben doch nicht statt, dagegen ist die Färbung häufig egaler wie beim Heißfärben. Besonders geeignet ist mercerisierte Ware zum Kaltfärben; von Farbstoffen werden empfohlen z. B. die Katigenmarken Schwarz TG, BFC extra, T extra, TW extra usw., Indigo B extra, R extra, Chromblau 2 R und 5 G, Grün 2 B und 2 BX, Schwarzbraun N, Braun V extra, Chrombraun 5 G, Gelbbraun GG, Rotbraun R und 3 R, Violett B; von I.-Farben: Viele Schwarzmarken, V, FF extra, NNG, NBB konz., Brillantschwarz 5 BV konz., Carbon BBL, Brillantcarbon FFG, zahlreiche Braun- und Catechumarken, Olive, Marron, Bordeaux usw.

Man geht in die kalte Flotte, der vorher der kochend gelöste Schwefelfarbstoff filtriert beigegeben wurde, ein, spült nach 1stündiger Färbedauer mit lauwarmer Schwefelnatriumlösung, sodann mit gewöhnlichem Wasser. Man färbt z. B. im kalten Ansatzbad (Flottenverhältnis 1:4): 16% Katigenschwarz TG, 16% Na_2S, 8% calcin. Soda, 10 bis 15% Na_2SO_4.

II. Das Färben in mechanischen Apparaten.

Allgemeines.

Die Schwierigkeiten, die zunächst zu überwinden waren, ehe das Färben der Schwefelfarbstoffe in mechanischen Apparaten ermöglicht werden konnte, bestanden 1. in der Konstruktion der Apparate selbst, da die Verwendung von Kupfer- oder Messingbestandteilen für das Arbeiten mit schwefelalkalischen Lösungen vermieden werden mußte, 2. in der Notwendigkeit, sofort nach dem Färben den Flottenüberschuß entfernen zu müssen, um Unegalitäten zu vermeiden, 3. in der Notwendigkeit, in einer Operation mit dem Färben oxydieren zu müssen, um das Abwaschen der unbefestigten Leukoverbindung von der Faser beim folgenden Spülen zu vermeiden.

Zum Teil sind diese Schwierigkeiten behoben; immerhin sind völlig egale Färbungen auf Apparaten heute noch kaum zu erreichen; Garne geben so gefärbt nur mit langsam oxydablen Schwefelfarbstoffen egale

[1] D. R. P. 207 373.

Färbungen, sonst sind die äußeren Wicklungen der Cops vielfach dunkler wie die inneren; dieser Fehler ist jedoch ohne größere Bedeutung, da die Cops hier doch immerhin noch bedeutend egaler gefärbt ausfallen, als in der Küpenfärberei; außerdem läßt sich die dunkle Oberfläche der Wickel zuweilen durch heißes Seifen aufhellen. Garn in losen Wickeln gefärbt, fällt meist auch innen unegal aus, da der harte Wickel die oxydierten Farbstoffteilchen an seiner Oberfläche zurückhält. Das Färben mit Schwefelfarbstoffen in mechanischen Apparaten nach dem Packsystem bietet keinerlei Schwierigkeiten, es ist gar nicht nötig, sich hierbei komplizierter Apparate zu bedienen, wie ein solcher z. B. in dem theoretisch interessanten Färbeapparat von *Cohen*[1] vorliegt: Der Flottenraum ist hier eine Zentrifuge, die zugleich Einrichtungen zum Dämpfen und Spülen der gefärbten Ware besitzt, so daß nach dem Färben sofort der Flottenüberschuß entfernt und die Leukoverbindung auf der Faser oxydiert werden kann. Allerdings muß bei den nicht derartig eingerichteten Packsystemapparaten nach dem Ablassen der Flotte und nach dem alkalischen Spülen ausgepackt, entwässert und zum Dämpfen wieder eingepackt werden, wenn man es nicht vorzieht, die Flotte mit Dampf abzudrücken und anschließend zu dämpfen. Dieses Verfahren wird besonders häufig angewendet, wenn die Ware nicht zu hart gewickelt ist; lose Baumwolle dämpft man stets außerhalb des Apparates.

Die Apparate nach dem Aufsteckssystem werden jedenfalls häufiger angewendet. Die Flotte wird nach dem Färben aus dem Apparat gesaugt und die in gleichmäßigem Strom eintretende Luft oxydiert sofort. Man kann allenfalls auch (S. 289) mit luftfreiem Dampf zunächst die Flotte abdrücken und nach dieser Operation erst Luft durchsaugen. Dieses Drücken bzw. Saugen muß jedoch stoßfrei erfolgen; man arbeitet daher mit größeren Flottenmengen, wodurch auch gleichzeitig erreicht wird, daß die Ware stets gut von der Flotte bedeckt ist. Die Aufsteckapparate gestatten auch in fast allen Systemen, das Dämpfen anschließend an den Färbeprozeß vorzunehmen. Durch eine geeignete Vorrichtung reißt der zum Ausdrücken der Flotte benützte Dampf eine gewisse Menge Luft mit, die zum Oxydieren dient. Vorher wird der Apparat samt der Ware durch besondere Einrichtungen vorgewärmt, um die Kondensation von Wasserdampf innerhalb des Apparates und damit die Erzeugung von Flecken auf der Ware zu verhindern. Man dämpft dann in beiden Richtungen von innen nach außen und umgekehrt. Eine andere Nachbehandlung, z. B. die mit Metallsalzen, wird in den Apparaten nicht vollzogen. Bezüglich der Verwendung kalkfreien Wassers, filtrierter Farbstoff- bzw. Schwefelnatriumlösungen gilt das S. 295 Gesagte. Farbstoff- und Schwefelnatriumlösung werden am besten in größerer Menge im Vorrat angesetzt. Während calcinierte Soda meist völlig rein ist, empfiehlt es sich, für die Apparatenfärberei das Glaubersalz krystallisiert zu verwenden; Kochsalz wird, um die Löslichkeit nicht herabzusetzen, als Zusatz nach Möglichkeit vermieden. Das Aräometer soll bei einer Flotte für helle

[1] D. R. P. 142 768.

Nuancen 3 bis 5° Bé, für dunkle 6 bis 8° Bé anzeigen. Man färbt die vorher einige Minuten mit Soda gekochte und mit Türkischrotöl oder Monopolseife genetzte Ware bei niederen Temperaturen im allgemeinen $^3/_4$ bis 1 Stunde, bei kürzeren Flotten entsprechend kürzere Zeit.

a) Lose Baumwolle.

Man färbt Flocken ausschließlich nach dem Packsystem, nahe der Kochtemperatur. Nach Entfernung der Flotte werden I.-Indon-, Indogen- und Direktblaufärbungen sofort gespült (für Katigenfarben wird ein Zusatz von 1,5 bis 3% Natronlauge zum Spülbad empfohlen); man kann jedoch auch einige Zeit mit Luft oxydieren, wodurch die Färbungen röter und tiefer werden; die I.-Blau- und Neublaumarken werden hingegen im Apparat selbst oder außerhalb des Apparates gedämpft oder warm gelagert.

b) Kardenband und Vorgespinst.

Es wird in Form loser Wickel nach dem Packsystem wie lose Baumwolle gefärbt, doch muß auf die Empfindlichkeit des weichen Materials Rücksicht genommen werden; man färbt daher nie bei höherer Temperatur als 70 bis 80°. Nach dem Aufsteckssystem wird es in Spulenform (Flyer-Slowing-Spulen) unter Verwendung von Eisen- oder Zinkblechspindeln 30 bis 40 Minuten in etwa 80° warmer Flotte ohne weitere Dampfzufuhr gefärbt. (Schließlich gelangt das Kardenband auch in kontinuierlicher Passage in sehr konzentrierten Bädern in der Wanne zum Färben; siehe S. 283 *Diego Matteis* Kardenbandfärbemaschine.)

c) Garn (Spulen, Cops usw.).

Garn in Form von Kreuzspulen oder Cops, auch in Form von Strängen, kann nach dem Packsystem gefärbt werden; in diesem Falle muß, wie auf S. 287 beschrieben wurde, für sorgfältigste Ausfüllung der verbleibenden Zwischenräume gesorgt werden. In die Papierhülsen der Cops werden Stifte aus Holz, Nickelin, Hartgummi u. dgl. geschoben, die vor dem Trocknen der gefärbten Ware wieder herausgezogen werden. Beim Färben nach dem Aufsteckssystem müssen die Papierhülsen der Cops und Spulen perforiert sein und dürfen weder Alaun noch Tonerde enthalten, weil diese Substanzen das Garn beim Färben leicht fleckig machen. Die Spindelspitzen der Pin- und Warpcops sind häufig mit Baumwollresten u. dgl. verstopft, so daß die Cops an den oberen Stellen nicht durchgefärbt werden, ein Fehler, der sich erst beim Verweben zeigt; die Spindeln müssen daher zuweilen durch Ausbrennen gereinigt werden. Auch insofern bereiten die Cops zuweilen Schwierigkeiten, als einzelne leicht beschädigt werden, und dann die ganze Partie durch den dadurch verursachten unregelmäßigen Flottenzustrom leidet. Sollte sich nach dem Färben, besonders mit blauen Schwefelfarbstoffen, die Flotte nicht schnell genug entfernen lassen, so gibt man sofort nach dem Ablauf der Flotte möglichst viel Wasser und spült gründlich unter Zusatz von 10 g Salz und 0,5 bis 1 g Schwefelnatrium pro Liter. Cops erfordern für

bestimmte Nuancen 10 bis 15% Farbstoff mehr als nichtgespultes Garn. Man färbt z. B. die I.-Blaumarken:

Hell und Mittel			Dunkel	
Ansatz	Weiterfärben		Ansatz	Weiterfärben
2—10 g	1—6%	Farbstoff	10—20 g	6—12%
2—10 g	1—6%	Na_2S	10—20 g	6—12%
0,5—1 g	0,1—0,2%	NaOH, 40° Bé	1—2 g	0,2—0,3%
0—5 g	0—1%	Na_2SO_4 kryst.	5—10 g	1—3 %

Man färbt $^1/_2$ bis 1 Stunde nahe der Kochtemperatur, drückt die Flotte ab und entwickelt durch Dämpfen oder Einlagern in einen warmen Raum, spült und seift heiß.

Für manche Katigenmarken wird Zusatz von 0,5 bis 0,75% Capillarsirup zur Flotte empfohlen, um vollkommenere Lösung des Farbstoffes zu erzielen und seine Ablagerung auf der Oberfläche der Cops zu verhindern.

d) Ketten.

Man färbt sie nach dem Packsystem in derselben Art wie Cops oder Spulen, nach dem Aufsteckssystem in Form aufgebäumter Ketten. Wegen der Art der späteren Aufarbeitung spielen hier feinere Nuancenunterschiede keine große Rolle; z. B. für Katigenfarbstoffe:

(Aufsteckssystem) Ansatz		Stehendes Bad
25 g	Farbstoff	14%
20 g	Na_2S	12%
25 g	Na_2SO_4	14%
4 g	Na_2CO_3	2%

(Packsystem) Ansatz		Weiterfärben
20—24 g	I.-Schwarz	12—13%
5 g	Na_2CO_3	2 %
12 g	Na_2S	9—10%
20 g	Na_2SO_4	5—10%

Man färbt 1 Stunde schwach kochend oder läßt anfänglich aufkochen und färbt dann ohne weitere Wärmezufuhr. Nach dem Färben wird die Flotte rasch abgedrückt oder abgesaugt und die Ware sofort heiß gespült.

Von Katigenmarken eignen sich für die Kettenfärberei in mechanischen Apparaten u. a. Schwarz SW und B; letzteres gibt ohne Nachbehandlung ein volles blaustichiges Schwarz; für Nachbehandlung mit Chromat und Alaun ist Schwarz SW, für Chromat- und Kupfersulfatnachbehandlung besonders Schwarz 2 B geeignet. — Eine Vorschrift für blaue I.-Farben, z. B. Direktblau B konz. ist für helle Töne:

Ansatz		Weiterfärben
2—10 g	Farbstoff	1,25—6%
3—5 g	Na_2CO_3	0,5—1%
3—10 g	Na_2S	1,5—6%
0—5 g	Na_2SO_4	0—1%

Oder für braune I.-Farben:

Ansatz		Weiterfärben
10—20 g	Farbstoff	6—15%
3—5 g	Na_2CO_3	2—3 %
4—6 g	Na_2S	3—5 %
10—20 g	Na_2SO_4	5—10%

usw.

Man gibt Soda, Glaubersalz und die Hälfte des Farbstoffes und Schwefelnatriums in den Färbetrog zur Flotte und saugt sie von da durch die Kette in den Farbkessel, wo sich die andere Hälfte von Farbstoff und Schwefelnatrium gelöst befindet; zurückgedrückt wird mit Dampf. Nach beendetem Färben windet man die Kette hoch und drückt sofort Wasser durch.

Die I.-Blaumarken färbt man nach ähnlichen Vorschriften wie in der Wannenfärberei mit geringerem Sodazusatz als bei den Direktblaumarken; Indogen erhält zum Unterschied von den Indonen keinen Glukosezusatz; man färbt wie bei Direktblau nahe der Kochtemperatur; Indogen GCL gibt jedoch, bei 50° gefärbt, lebhaftere grünere Töne.

III. Schaumfärberei.

Es werden nur solche Materialien im Schaum gefärbt, bei denen es auf besondere Egalisierung nicht ankommt. Wichtig ist, daß der verwendete Dampf heiß und trocken ist; der Schaumfärbeapparat muß sich demnach nahe am Dampfkessel befinden. Für 80 bis 100 kg Kreuzspulen soll die zur Verwendung kommende Wassermenge nicht größer sein als 300 bis 400 l. Man setzt die Farbstofflösung zu, kocht gut auf und führt den Lattenkasten (S. 291) ein. Durch Einleiten von Dampf wird nun der Schaum erzeugt und derart reguliert, daß die Schaummasse die Spulen möglichst vollständig einhüllt.

Ansatz		Weiterfärben
9%	I.-Schwarz NR	6%
25%	Na_2S	12%
5%	Na_2CO_3	3%
25%	Na_2SO_4	15%

Für Katigenschwarz SW verwendet man folgenden Ansatz: 6% Farbstoff, 8% Na_2CO_3, 12% Na_2S, 30% Na_2SO_4, 2% Türkischrotöl; eventuell wird zur Erzeugung tiefschwarzer Färbungen mit 3% Katigenschwarzbraun N zusammengefärbt. Nach dem Färben wird sofort in der Zentrifuge gespült, bis die Waschwässer klar sind. Zum Schluß spült man mit 3- bis 4proz. Acetatlösung. — Besonders geeignet für die Schaumfärberei sind I.-Schwarz NR, NF, NB (NN, NBB, NNG, NNR, BF) konz., ferner Braun G.

IV. Das Färben mit Schwefelfarbstoffen in der Küpe.

Es existieren nur zwei Patente, die Vorschriften zur Herstellung von Schwefelfarbstoffärbungen in der Küpe enthalten; bedeutend häufiger ver-

wendet man gewisse Schwefelfarbstoffe in Kombination mit Indigo (S. 326).

Das eine[1] der beiden Patente verwendet die Hydrosulfitküpe, das zweite[2] die Gärungsküpe. Die Zinkstaub-, Kalk- und Eisenvitriol-Kalkküpe kommen hier von vornherein deshalb nicht in Betracht, weil die Schwefelfarbstoffe mit den Metallen unlösliche Lacke bilden.

a) Schwefelfarbstoffe in der Hydrosulfitküpe.

Die Hydrosulfitküpe wird für Schwefelfarbstoffe genau so angesetzt wie für Indigo und muß auch wie diese stets alkalisch gehalten werden. Man rührt z. B. 4 kg I.-Blau C und 60 kg alkalische Hydrosulfitlösung von 13° Bé bei 50°, bis die Lösung braungelb ist, dann gießt man sie in die Färbekufe zu etwa 2000 l Wasser. Man geht mit der Baumwolle ein und fixiert vorteilhaft den ersten Zug, der schon relativ stark vergrünt, durch Oxydationsmittel auf der Faser. Die folgenden Züge dienen dann dazu, die fixierte Grundfärbung zu verstärken. In derselben Küpe kann auch Indigo zu gleicher Zeit mitgefärbt werden. Das Verfahren ist ziemlich teuer[3].

b) Die Gärungsküpe.

Die Reduktion der Farbstoffe zu Leukoverbindungen wird hier durch die Entwicklung von Wasserstoff, der aus gärenden Kohlehydraten entbunden wird, bewirkt. Die nötigen Ingredienzien werden von Fall zu Fall bestimmt; feststehende Vorschriften gibt es nicht, und der Färber ist gezwungen, die Güte des Ansatzes nach gewissen Anzeichen der Küpe beurteilen zu müssen. Eine haltbare Masse, die direkt in den Handel geht und ohne weitere Vorbereitungen verwendet werden kann, erhält man z. B. durch Verkneten von 50 Teilen feiner Weizenkleie, 50 Teilen Kartoffelmehl, 50 Teilen calcinierter Soda, 50 Teilen Zuckersirup, mit 20 Teilen Kryogenschwarz TBO oder TGO; die *Bad. Anilin- und Sodafabrik* gibt aber auch Vorschriften an den Färber, mit deren Hilfe er die Küpe aus den bezeichneten Schwefelfarbstoffen des Handels selbst herstellen kann. Die Küpe muß auch hier stets schwach sodaalkalisch gehalten werden. Man geht mit der Baumwolle ein wenn der Farbenübergang der schließlich schäumenden Masse von Grau über Bläulichgrün nach klar Dunkelgrün sich vollzogen hat. Dies ist 3 bis 4 Tage nach Ansatz der Fall. Für die tierische Faser ist das Verfahren wenig verwendbar; ebensowenig vermag man alle Schwefelfarbstoffe in dieser Gärungsküpe zu färben. Besonders geeignet ist das Thiophenolschwarz T, namentlich wenn man statt Soda Ätzalkalien anwendet. Für ein volles blaustichiges Schwarz braucht man pro Liter Flotte 5 bis 7 g, für ein bronzierendes Braunschwarz 10 g Farbstoff, bei 5 bis 6 Zügen.

---

[1] D. R. P. 146 797.
[2] D. R. P. 200 391.
[3] Bemerkung in D. R. P. 200 391.

V. Nachbehandlung.

Die Nachbehandlung der mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Baumwolle wird zur Erzielung verschiedener Verbesserungen der Färbungen ausgeführt. Die Methoden dieser Ausführung sind so vielseitig und erfordern eine ähnliche koloristische Bearbeitung wie der Färbeprozeß selbst, daß man sie als dessen gleichwichtige Fortsetzung auffassen kann. Wir unterscheiden:

1. Oxydative Nachbehandlung zur Fixierung und Entwicklung des Farbstoffes oder zur Erzielung der Nuance und Erhöhung der Echtheit
   α) mit nicht metallischen Agentien,
   β) mit Metallsalzen.
2. Nachbehandlung zur Verhinderung der Faserschwächung.
3. Nachbehandlung zur Verbesserung sonstiger Eigenschaften des gefärbten Materials.
4. Nachbehandlung mit Diazoverbindungen.

Im Grunde genommen ist jede Einwirkung, die von außen auf die mit Schwefelfarbstoffen gefärbte Faser erfolgt, eine Nachbehandlung, und die mehr oder minder großen Echtheiten der Farbstoffe sind ein Maß für die Widerstandsfähigkeit, die der auf der Faser befindliche Farbstoff diesen Einflüssen der natürlichen oder künstlichen Nachbehandlung entgegensetzt. Trockene oder feuchte Luft wirken z. B. in der Kälte auf Schwefelfarbstoffärbungen kaum ein; die Lager- und Wetterechtheit der Schwefelfarbstoffe ist hinreichend bekannt; in der Wärme hat trockene, sowie feuchte Luft dagegen einen sehr bedeutenden Einfluß. Richtig gehandhabt wird diese während des Färbens den Prozeß so ungünstig beeinflussende Wirkung des Luftsauerstoffes zu einer wertvollen Nachbehandlungsmethode. Zu den Nachbehandlungen gehört auch das Abziehen der Schwefelfarbstoffe, das ist das Entfernen eines Teiles des aufgezogenen Farbstoffes durch ein Schwefelnatriumbad (2 bis 8 g pro Liter), sowie die schwache Chlorierung, Behandlung mit Hydrosulfit usw. zu demselben Zweck. (Siehe auch die Alkylierung und Oxydation auf der Faser S. 251.)

1. Oxydative Nachbehandlungsmethoden (zur Entwicklung der Färbungen).

α) Mit nichtmetallischen Mitteln.

Die beiden wertvollsten Methoden, von denen besonders die eine heute in großem Maßstabe ausgeführt wird, wurden schon vor 12 Jahren von der Firma *L. Cassella, Frankfurt a. M.*, zum erstenmal auf mit Schwefelfarbstoffen gefärbte Baumwolle angewendet; es sind dies die Methoden des Dämpfens und die der Nachbehandlung mit Wasserstoffsuperoxyd. Das Dämpfen war ein in der Appretur zur Erzielung besonderer Weichheit des Garns schon lange geübtes Verfahren; ebenso diente es in der Wolldekatur zur Beseitigung des vom Pressen herrührenden Speckglanzes. In vorliegendem Falle ist jedoch das Wesentliche die völlige Veränderung der Nuance eines Farbstoffes oder vielmehr seine Hervorrufung auf der Faser unter dem gleichzeitigen Einfluß von Dampf und Luft bei einer Temperatur von 100° und mehr[1]. Der Dämpfprozeß

[1] D. R. P. 118 087.

besteht darin, daß die gefärbte Faser nach dem Färben, aber vor dem Spülen, also bei schwacher Alkalität, dem Einfluß des lufthaltigen Dampfes ausgesetzt wird. Man bedient sich hierzu der S. 284 beschriebenen Dämpfapparate; die mechanischen Apparate sind, wenn sie zum Färben gewisser Schwefelfarbstoffe dienen sollen, von vornherein mit diesen Einrichtungen versehen, die anschließend an den Färbeprozeß das im Apparate erfolgende Dämpfen gestatten. Nach Entfernung der Flotte läßt man den Dampf zweckmäßig zunächst in den Spindelhohlraum der Cops eintreten, so daß er das gefärbte Material von innen nach außen durchströmt. Einige Schwierigkeiten bereitet dieser einfache Dämpfprozeß insofern, als eine zu lange Einwirkung des Dampfes die Färbungen zwar lebhafter, aber auch unechter macht. Auch das Mustern der gedämpften Färbungen ist mangels eines Vergleichsobjektes nur auf die Weise durchführbar, daß man eine Probe des gefärbten Materiales durch Behandlung z. B. mit Alaun vom Alkali befreit, so daß sie sich an der Luft nicht mehr zu verändern vermag, und diese ohne zu spülen aufbewahrte Probe als Vergleichsobjekt für die gedämpfte Ware benutzt.

In der Kettenfärbemaschine gefärbte Ketten dämpft man wie Garn durch Einlegen in den Dämpfer und Einlassen des lufthaltigen Dampfes nach genügender Vorwärmung des Raumes. Ein Apparat für 100 kg Strang genügt wegen der besseren Raumausnutzung für die doppelte Menge Garn in Kettenform. Aufgebäumte, im Apparat gefärbte Ketten dämpft man, wenn sie nicht zu groß und schwer durchdringbar sind, auf dem Baum durch Einführen des Dampfes in den Hohlraum des Baumes; ist hingegen die Kette zu groß, so legt man sie in einen Kasten und läßt den Dampf von innen durch den Baum, sowie von außen durch Dampfeinleiten in den Kasten selbst die Kette durchdringen.

Stückware wird im gewöhnlichen Dämpfkasten oder in einem entsprechend der Breite des Stückes gebauten Apparat gedämpft (S. 284, Fig. 18).

I.-Schwarz wird durch den Dämpfprozeß in ein rötliches Dunkelblau verwandelt; ebenso verändern sich auch andere der Thiazinreihe angehörende Schwefelfarbstoffe unter dem Einfluß des lufthaltigen Dampfes in mehr oder minder hohem Grade. Wesentlich ist das Dämpfen für die I.-Blaumarken C und CR, für Katigenmarineblau R extra, Katigenindigo 4RO und 23 990. Für einige Thionmarken, besonders Thionblau und Thionmarineblau wird vorgeschlagen, die Ware vor dem Dämpfen mit einer Lösung von 5 bis 25 g Ferricyankalium und 1 bis 5 g Borax pro Liter Flüssigkeit zu imprägnieren, auszuschleudern und nunmehr erst in den Dämpfer zu geben.

Der Dämpfprozeß kann zuweilen durch warmes Lagern oder Verhängen der Ware ersetzt werden. Dies wird namentlich bei loser Baumwolle, Kardenband, Vorgespinst, Kreuzspulen und aufgebäumten Ketten für die bekannten Entwicklungsblaumarken angewendet. Man zentrifugiert oder quetscht die Ware aus und bringt sie noch möglichst warm und mit einigen mit Flotte getränkten Tüchern zugedeckt in einen warmen Behälter, der mit Ölpapier oder Wachspapier ausgekleidet ist. Die so vor dem Austrocknen

geschützte Ware wird einige Stunden oder über Nacht in dem Kasten belassen; am besten steht der Kasten in einem Trockenraum bei 60 bis 70°. Dann wird lauwarm gespült, eventuell geseift. Man erhält bei diesem gemäßigten Oxydationsprozeß, besonders bei I.-Indogenen, wesentlich rötere Nuancen.

Nach einem besonderen Verfahren[1] verhängt man die gefärbte Ware erst nach einer Vorbehandlung mit neutralen Sulfiten, Bisulfiten, Schwefeldioxyd usw. Die schwarzen Färbungen von Katigenschwarz SW gehen durch solche Behandlung in Blau über. Die Sulfite steigern jedenfalls die Einwirkung des Luftsauerstoffes ganz erheblich. Ob sich hierbei auch chemische Prozesse, vielleicht durch Vereinigung von Farbstoff und Sulfit (S. 252) abspielen, ist unaufgeklärt[2]. Dagegen steht fest, daß das Verhängen das Wesentliche obigen Verfahrens ist, da nur mit Sulfiten behandelte und nicht verhängte Färbungen nur schwach bläulich werden[3].

Hierher gehört auch das praktisch wohl nicht ausgeübte Verfahren[4], nach dem mit Schwefelfarbstoffen gefärbte Baumwolle der Einwirkung von ozonbildenden Substanzen, z. B. ätherischen Ölen, ausgesetzt wird.

Die zweite der genannten oxydativen Nachbehandlungsmethoden ist jene mit Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischer Lösung[5]. Dieses Verfahren ist zwar teurer als die Oxydation mit Dampf und Luft, führt aber auch in vielen Fällen zu wesentlich lebhafteren, zuweilen auch echteren Nuancen. Man erhält z. B. durch eine derartige Behandlung von mit I.-Blau C gefärbter Ware tiefblaue Indigotöne, die in der Wäsche echter sind als Indigo. I.-blau CB-Färbungen, mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelt, und neben Indigo 6 Wochen im Juni und Juli belichtet, dabei in jeder Woche starker Hauswäsche mit Soda und Seife unterworfen, erwiesen die bedeutend größere Widerstandsfähigkeit des Schwefelfarbstoffes. Einige Thionfarbstoffe, z. B. Blau B conc. und B, ferner Marineblau R werden nach dem Färben auf frischem Bade mit Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von Ammoniak, Ammoniumacetat[6] oder durch nachträgliches Ansäuern mit Essigsäure, oder auch durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd und Magnesiumsulfat oder Essigsäure nachbehandelt. Man beschickt das Bad mit 5 bis 30% Wasserstoffsuperoxyd (3proz. Lösung) und 0,3 bis 5% Ammoniak, behandelt zuerst 20 Minuten kalt und erhitzt dann auf mittlere Temperatur oder zum Kochen. Vom Natriumsuperoxyd nimmt man natürlich entsprechend weniger (0,4 bis 2%) und arbeitet nur in der Kälte. Die Nachbehandlung der mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierten Färbungen mit Essigsäure erfolgt während 10 bis 15 Minuten bei 60 bis 100° und führt zu sehr rotstichigen blauen Färbungen. Man kann die Oxydation auch so leiten, daß man die Ware mit

[1] D. R. P. 140 541 und Zusatz 141 371.
[2] Zeitschr. f. angew. Chemie **1902**, 53.
[3] D. R. P. 131 961.
[4] A. P. 769 059.
[5] D. R. P. 110 367. — Oxydation der Farbstoffe in Substanz mit H_2O_2 siehe F. P. 350 096 S. 464.
[6] D. R. P. 185 688.

den konzentrierten Lösungen obiger Mischungen imprägniert, ausschleudert und mit oder ohne Luftzufuhr dämpft. Diese Methode spart Superoxyd.

Auch in mechanischen Apparaten kann man nach Entfernung der Flotte zur Erzielung einer gleichmäßigen und raschen Oxydation der I.-Indon-, Indogen- und Direktblaufärbungen dem letzten Spülbad pro Liter 2 bis 3 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 0,2 bis 0,3 ccm Ammoniak beifügen, einige Minuten kalt einwirken lassen und schließlich auf 40 bis 50° anwärmen.

Eine ausgedehntere Benutzung erfährt dieses Verfahren trotz seiner vielfachen Vorzüge in der Praxis doch nicht, da es verhältnismäßig teuer ist; ein Nachteil ist ferner, daß sich die Superoxydpräparate beim Aufbewahren schlecht halten. Der Dämpfprozeß ist übrigens, wenn nicht besonders lebhafte Nuancen verlangt werden, sehr wohl geeignet, das Wasserstoffsuperoxydverfahren zu ersetzen.

Auch die in einem Falle empfohlene oxydative Nachbehandlung mit unterchlorigsauren Salzen[1] dürfte ebenfalls, teils der größeren Kosten wegen, teils wegen der ungünstigen Nachwirkungen der unterchlorigsauren Salze auf Faser und Farbstoff, keine ausgedehntere Verwendung finden.

Zur Erhöhung der Wasch- und Reibechtheit werden nach patentiertem Verfahren[2] die gefärbten Gewebe mit Schwefelnatriumlösung getränkt und liegengelassen; bezüglich Ausführung dieses Verfahrens, sowie eines anderen, das eine Erhöhung der Lebhaftigkeit der Nuance durch Nachbehandlung mit Sulfiten erzielt[3], sei auf die Patente (vgl. S. 468) verwiesen.

Die Licht- und Lagerechtheit mancher (besonders grüner) Thiogenfarbstoffe (B und GG) wird durch ein Thiosulfat enthaltendes Spülbad erhöht; man kann dieses Salz auch den Appreturmassen beigeben[4].

β) Nachbehandlung mit Metallsalzen.

Schwefelfarbstoffe bilden mit Metallsalzen unlösliche Verbindungen — Lacke —, die, wenn sie auf der Faser gebildet werden, zum Teil andere Eigenschaften besitzen als die Farbstoffe selbst. Die so erhaltenen Schwefelfarbstofflacke sind widerstandsfähiger gegen die Ablösung von der Faser, sowie wasch- und auch lichtechter als die ursprünglichen Farbstoffe. — Man kann die Einwirkung der Metallsalze auch als nachträgliche Beizung bezeichnen. Man muß unterscheiden zwischen 1. Lackbildung ohne gleichzeitige Oxydation, 2. Lackbildung, bei der das Metallsalz selbst unter Zusatz saurer Lösungsmittel oder bei der die Luft oxydierend mitwirkt.

1. Lackbildung ohne gleichzeitige Oxydation[5].

Durch Behandlung der graublau färbenden Schwefelfarbstoffe der D. R. P. 144 266 und 114 267 (Melanogenmarken), die als Verwandte des

[1] Anmeldung G. 18 738.
[2] D. R. P. 204 442 und 214 038.
[3] F. P. 325 462.
[4] F. P. 295 190.
[5] Die ursprünglichste Lackdarstellung bestand in dem Niederschlagen von Anilinfarben mittels Stärkepulver; diese Pigmente wurden als solche verwendet; *Reimann:* Chem. Centralbl. 1871, 61.

Naphthazarins (S. 137) an und für sich Beizenfarbstoffcharakter besitzen, mit Metallsalzen bei Ausschluß der Luft erhält man sehr farbkräftige Lacke[1], von denen die mit Zink-, Cadmium- und Aluminiumsalzen blau, die mit Chrom-, Nickel- und Kobaltsalzen blauschwarz gefärbt sind. Die Cadmium-, Nickel- und Kobaltlacke zeichnen sich durch hervorragende Echtheit aus. Die Lackbildung erfolgt einfach durch Nachbehandlung der gefärbten Baumwolle mit z. B. 1,25 kg Cadmiumsulfat auf 50 kg Ware[2].

Die Erhöhung der Walk- und Reibechtheit wird durch Nachbehandlung der Färbungen mit Chromoxydsalzen, z. B. mit Chromalaun, erzielt. Diese Salze wirken natürlich nicht oxydierend, also entwickelnd, auf den Farbstoff ein, wohl aber erfolgt durch Lackbildung eine Verschiebung der Nuance, z. B. von Schwarz nach Grün, so daß solche Färbungen als Ersatz des grünlichgetönten Anilinschwarz gehen können[3]. Ähnliche Effekte bezweckt die Verwendung von Tonerde- und Chromoxydnatrium[4] mit gleichzeitiger oder folgender Verwendung von Ölen oder Fetten und die Nachbehandlung mit Chrombisulfit[5].

Die Lacke wurden auch in Pigmentform erhalten nach ähnlichen Methoden, wie man Lacke z. B. mit Azofarbstoffen herstellt. Zu diesem Zweck werden die alkalischen Lösungen der gereinigten Schwefelfarbstoffe mit geeigneten Substraten, z. B. Tonerdehydrat, Blanc fixe usw. versetzt[6] und unter Hinzufügen von Metallsalz gekocht, bis die höchste Farbintensität des Lackes erreicht ist. Näheres findet sich im Patentauszug (S. 471, Nr. 578).

Den umgekehrten Weg einzuschlagen, die Baumwolle zunächst mit Metallsalzen, Chrom-, Eisen-, Mangansalzen, aber auch mit Tannin zu behandeln und dann erst mit Schwefelfarbstoffen zu färben — also gebeizte Baumwolle zu verwenden[7], schlug schon *Vidal* vor[8] (siehe Patentauszug, S. 472); doch konnte dieses Verfahren deshalb keine große Anwendung finden, weil die Schwefelfarbstoffe eben durch ihre Eigenschaft, auf die ungebeizte Faser zu gehen, wertvoll sind, so daß ihr hauptsächlichster Vorzug durch diese Methode verloren ginge. Dasselbe gilt für ein Verfahren, nach dem die Stoffe mit Eisensalzen vorbehandelt werden[9]. Vielleicht liegt auch der Methode[10], durch Zusatz von Phosphaten oder Boraten (S. 471, Nr. 581) zur Flotte das Aufziehen von Schwefelfarbstoffen zu unterstützen, Lackbildung

---

[1] D. R. P. 124 507.

[2] Vgl. auch die Nachbehandlung mit Tonerdesalzen (S. 470, Nr. 575).

[3] D. R. P. 127 465.

[4] Anmeldung **A.** 8979, Anmeldung **G.** 15 242; vgl. F. P. 334 797 und Zusatz vom 28. VIII. 1903.

[5] D. R. P. 131 961.

[6] D. R. P. 150 765; vgl. F. P. 360 825.

[7] Vgl. die schon von *Reimann* vorgeschlagene Vorbehandlung der Wolle mit Schwefelmilch. Ber. **10**, 1958.

[8] D. R. P. 120 685; vgl. *Lepetit:* Färber-Ztg. **1889**, 128 (Zusatz von Tannin zum Färbebad S. 129).

[9] F. P. 305 168 und Zusatz (Anmeldung **D.** 11 107).

[10] D. R. P. 207 373.

(Beizprozeß) zugrunde. Ein ähnliches Verfahren schlug *Kuhlmann* schon im Jahre 1857 vor[1], nämlich die Aufnahmefähigkeit der Faser für Farbstoffe durch Zusatz von Phosphorsäure zur Flotte zu steigern.

2. Nachbehandlung mit Metallsalzen, die oxydierend wirken.

Allgemeines. Die ersten Vidalfarbstoffe waren als solche überhaupt nicht verwendbar; sie mußten erst mit Metallsalzen fixiert werden. Dazu wurden die oxydierend wirkenden Salze des Chroms verwendet; man ging z. B. mit der gefärbten Baumwolle in ein 40 bis 50° heißes Bad, das mit 5% Chromat und 5% Schwefelsäure oder 5% Kupfersulfat und 5% Schwefelsäure besetzt war, ein, hantierte $^1/_2$ Stunde und erhielt so Färbungen von hervorragender Echtheit. Die grüneren Kupfer- und die blaueren Chromatnuancen hielten einer 10proz. Soda-, sogar einer bis 5proz. Seifenkochung stand, aber sehr bald zeigte sich, daß die Faser diese Art der Nachbehandlung nicht aushielt, sondern besonders bei folgendem Dämpfen derart geschwächt wurde, daß an eine technische Verwendung dieser Nachbehandlungsmethode nicht zu denken war. Nach einer bald darauf von der Firma *L. Cassella* herausgegebenen Vorschrift ließen sich die Mengen der Metallsalze erheblich herabsetzen, auch die Verwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure erwies sich bedeutend günstiger. Man behandelt nach dem so modifizierten, heute üblichen Verfahren z. B. mit 2% Chromat + 2% Kupfersulfat + 2% Essigsäure $^1/_2$ Stunde bei 90 bis 95°. Auch die Verwendung anderer Kupfersalze, z. B. des Chlorides, Acetates, oder eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak[2] oder der Ersatz eines Teiles des Chromates durch Kupfersalz führt zum Ziele. Zum Beispiel: 3% Kupferchlorid, oder 2 bis 3% Kupferchlorid und 1 bis 2% Kaliumbichromat werden in Wasser gelöst und die Baumwolle in dem angesäuerten Bad $^1/_2$ bis 1 Stunde bei 90° behandelt und dann gedämpft. Eine so nachbehandelte Färbung widersteht ebenfalls einer 10proz. kochenden Sodalösung, aber eine Schwächung der Faser tritt nicht ein. Neuerdings werden Nickelsalze, allein oder im Gemenge mit anderen in eisernen Gefäßen anwendbaren Metallsalzen (Zn, Co, Fe, Cr, Al) bei Gegenwart von Essigsäure verwendet[3]. 100 kg Baumwolle werden z. B. in einem Bade nachbehandelt, das 2 bis 3 kg Nickelsulfat und 5 l Essigsäure oder 1,5 kg Nickelsulfat und 1 bis 1,5 kg Kaliumbichromat und 5 l Essigsäure enthält.

Die Nachbehandlung mit Kupfer- und Chromsalzen war schon früher in der substantiven Baumwollfärberei üblich. Man wußte z. B., daß ein dem Färben folgendes Chromatbad die Waschechtheit erhöht; über die sonst unbekannte Wirkungsweise der Salze existieren verschiedene Vermutungen: Nach *Justin Müller*[4] soll es sich beim Chromieren um einen rein mechanischen Vorgang handeln, um einen Waschprozeß, bei dem der Farbstoff in dem chromathaltigen Wasser weniger leicht löslich ist, während das Kupfersulfat dadurch, daß es wie auch andere Kupfersalze wasser-

[1] Compt. rend. **43**, 950.
[2] D. R. P. 112 799.
[3] D. R. P. 213 582.
[4] L'industrie textile **1899**.

dichtend wirkt, die Lichtechtheit erhöht (*Ganswindt*). Da das Licht, wie erwiesen (S. 265), nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit zerstörend auf den Farbstoff wirkt, erscheint die gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützte Farbstoffpartikel auch gegen die Wirkung des Lichtes geschützt. Nach *Rumpf*[1] bewirkt das Kupfern Salzbildung und zugleich Oxydation, da die nachfolgende Reduktion des auf der Faser befindlichen Farbstoffes, z. B. mit Zinnsalz, auch die Lichtunechtheit wiederherstellt. Nach *M. Fort*[2] beruht die Wirkung von Chromat und Säure auf der Oxydation der Leukoverbindungen p-chinoider Farbstoffe, die sich neben o-chinoiden in den Schwefelfarbstoffen finden; wahrscheinlich bildet sich eine komplexe Verbindung mehrerer Farbstoffmolsküle unter Miteintritt des Chroms. Schließlich soll sich nach *Justin Müller* auf der Faser einfach ein Kupfersalz der Farbsäure bilden dadurch, daß 2 Atome Natrium bzw. Wasserstoff durch Kupfer ersetzt werden.

Die kombinierte Einwirkung der Salze beider Metalle bewirkt jedenfalls in vielen Fällen eine Erhöhung der Licht- und Waschechtheit. Die beiden Salze wirken in wässeriger Lösung gar nicht aufeinander ein; ob sich auf der Faser Kupferchromat bildet, ist nicht bekannt[3]. Es dürfte diese kombinierte Nachbehandlungsmethode, die übrigens durchaus nicht immer den beabsichtigten Erfolg hat, teilweise auf Lackbildung und teilweise auf Oxydation zurückzuführen sein[4].

Ausführung der Nachbehandlung mit Metallsalzen.

Eine besondere Apparatur wird dazu nicht verwendet. Das Bad wird im Jigger bzw. in den Nachbehandlungströgen der Continuemaschine angesetzt, eiserne Apparate darf man jedoch nicht anwenden, da ja Kupfersalzlösungen durch Eisen ausgefällt werden. Aus diesem Grunde wird auch in Färbemaschinen selten nachbehandelt. Vorteilhaft arbeitet man, wenn sich das Kupfern nicht vermeiden läßt, zuerst mit Kupfer-, dann mit Chromsalzen; bei gleichzeitiger Verwendung von Kupfer- und Chromsalzen muß genügender Überschuß an Essigsäure im Bad sein, wie überhaupt (besonders bei kalkhaltigem Wasser) dafür zu sorgen ist, daß das Bad stets schwach sauer ist.

Thionblauschwarz B und G werden in der Nuance am günstigsten beeinflußt, wenn man ihre Färbungen 20 Minuten bei 80° im Oxydationsbade beläßt. Mit Vorteil setzt man dem letzten Spülbad 1 bis 2% Kupfersulfat zu; die braunen, gelben und orangefarbenen Thionmarken werden dadurch lichtechter. Wenn man statt Kupfersulfat Zinksulfat verwendet, wird die Nuance von Thionviolettschwarz A lebhafter und ein Zusatz von Alaun zum letzten Spülbad vertieft die Farbtöne von Thionschwarz TR, TB, TBG und TG.

[1] Färber-Ztg. **1897**, 293.
[2] Journ. Dyers a. Col. **1911**, 27.
[3] Vgl. *E. Feilmann:* Journ. Soc. Dyers a. Col. **25**, 298, ungelöste Färbereiprobleme.
[4] Färber-Ztg. **1897**, 247.

Thiogenschwarzfärbungen werden zuweilen einer Nachbehandlung mit holzessigsaurem Eisen unterworfen; durch Anwendung eines Bades, das 3% Chromat und 5% Natronlauge enthält, wird vollständige Echtheit gegen kochende alkalische Lösungen erzielt. Thiogengelb wird in seinen Färbungen durch Nachbehandlung mit 2% Fluorchrom (oder „Chromkali" = Kaliumbichromat) und 2% Essigsäure sodaechter, Thiogenorange, das am Lichte leicht an Röte verliert, wird mit Kupfersulfat und Essigsäure sehr lichtecht, aber brauner. Die Melanogenmarken sind ohne Nachbehandlung nicht verwendbar, da sie sonst völlig lagerunecht wären. Erst durch die S. 317 schon erwähnte Lackbildung erhält man sehr echte wertvolle Färbungen in folgenden Nuancen:

Kupferlack: dunkelgrün bis tiefschwarz;
Nickellack: grünlichblau bis tiefblauschwarz;
Cadmiumlack: rötlich-dunkelblau;
Aluminiumlack: reinblau;
Zinklack: rötlich-dunkelblau.

Die Waschechtheit der von der *A.-G. für Anilinfabrikation Berlin* fabrizierten „Schwefelfarben", z. B. Schwefelgrün extra läßt sich durch $^1/_4$stündige Nachbehandlung mit 3 bis 5% Zinksulfat und 3 bis 5% Natriumacetat erhöhen. Die Gelbmarken werden mit 1% Chromat, 3% Kupfersulfat und 5% Essigsäure wasch- und lichtechter, aber brauner; Braun 5 G bleibt hingegen völlig unverändert, während seine Echtheiten sich verbessern.

Die *Farbenfabriken vorm. Bayer, Elberfeld*, empfehlen als Nachbehandlungsmetallsalze vorzugsweise an: Kaliumbichromat, allein oder mit Alaun oder mit Kupfersulfat; oder Kupfersulfat mit Alaun oder Fluorchrom mit Zinksulfat. Chromblau 5 G und 2 R werden $^1/_2$ Stunde bei etwa 90 bis 95° mit 2 bis 3% Chromat, 2 bis 3% Kupfersulfat und 2 bis 5% Essigsäure nachbehandelt. Das Nachbehandlungsbad für Khakinuancen erhält bis zu 4% Kupfersulfat und entsprechend weniger Chromat. — Katigenschwarz SW und Blauschwarz B bedürfen keiner Nachbehandlung, wohl aber die Marken: Schwarz 2 B und Blauschwarz 4 B und R, die die Neigung zum Verblauen haben. Zinksulfat darf als Nachbehandlungssalz nicht für Katigenindigomarken verwendet werden, wenn diese mit Chromblau oder Blauschwarz zusammen gefärbt werden, da diese Farbstoffe mit Zinksulfat grüne unansehnliche Töne geben.

Von Katigenfarben finden Verwendung für direkte Färbung: Schwarz SW, TG, Blauschwarz B, Schwarzbraun N, Braun V extra, Indigo B und R, Gelbbraun GG, Olive G, GN, Grün 2 B; für Nachbehandlung durch Luftoxydation: Schwarz 2 B, Blauschwarz B, 4 B, R, Indigo B und R extra, Chromblau 2 R; für Nachbehandlung mit Chromat und Essigsäure: Schwarz SW, TG; mit Chromat, Alaun und Essigsäure: Schwarz SW, TG; mit Zinksulfat und Essigsäure: Indigo B und R extra; mit Fluorchrom und Essigsäure: alle Modefarben; mit Alaun, Kupfersulfat und Essigsäure: Indigo B und R extra; mit Chromat, Kupfersulfat und Essigsäure: Schwarz SW, TG, 2 B, Blauschwarz 4 B und R, Chrombraun 5 G, Blau 2 R, 5 G, Indigo B und R extra, und alle hellen Modefarben.

In folgender Tabelle sind die Nachbehandlungen der wichtigsten Immedialfarbstoffe zusammengestellt (C = Kaliumbichromat, K = Kupfersulfat, E = Essigsäure; die Zahlen = Prozente des Warengewichtes):

Schwarz (V, FF, G) extra: 3 C oder 1,5 C + 1,5 K + 3 E;
„ NB, NG: Nachbehandlung unnötig; wird mit 3 C + 3 E etwas blauer;
„ NRT, NF: Nachbehandlung unnötig;
„ (NN, NNR, NNG) konz.: Nachbehandlung unnötig; mit C blauer;
„ NB konz., Brillantschwarz B: mit C blauer, mit 2 C + 1 K tiefer;
Blau C, CR: dämpfen;
Direktblau B: 1,5 C + 1,5 K + 3 E;
Reinblau (Paste und Pulver): K oder C + K;
Andere Blaumarken werden selten mit Metallsalzen nachbehandelt; wenn, dann mit 2 bis 3 K + 0,5 bis 1 C + 3 bis 4 E;
Olive B: K + C erhöht Lichtechtheit, Nuance wird matter;
Dunkelgrün B: wenn überhaupt, dann mit 3 C + 3 E; wird blauer und dunkler;
Gelb D und Orange C: C + K, lichtechter, aber dunkler;
Alle Braunmarken: C + K, Echtheiten dieselben, Nuance dunkler;
Marron B, Bordeaux G: C + K, trübt die Nuance, Echtheiten dieselben;
Grünblau CV: C + K, blauer und echter; C + K + I.-Entwickler: lebhafter;
Direktblau FCL: C + K, röter und echter;
Indogen RRCL: C + K, voller, licht- und waschechter;
„ RCL, BCL: C + K, voller, licht- und waschechter;
Direktblau IND: 1,5 C + 1,5 K + 3 E oder 1,5 C + 1,5 Ni + 3 E; echter;
„ 4 B, BB: 2 bis 3 K + 0,5 bis 1 C + 3 bis 4 E, lebhafter und echter;
Khaki G, D: C + K + E; noch echter;
usw.

2. Nachbehandlung zur Verhütung der Faserschwächung[1].

Wenn man gefärbte und in essigsaurer Lösung mit Metallsalzen nachbehandelte Baumwolle nach einiger Zeit auf ihre Festigkeit prüft, so zeigt sich, daß die Faser brüchig geworden ist und bis zu 50% ihrer ursprünglichen Güte eingebüßt hat[2], die Ursache dieser Qualitätsabminderung der Ware ist die Bildung einer geringen Menge Schwefelsäure, die die Baumwolle in Oxycellulose verwandelt[3] und durch diese Veränderung der Faserstruktur die Festigkeit der Faser verringert. Da nun seit der bald verlassenen Methode der Nachbehandlung in schwefelsaurer Lösung (*Vidal*, S. 319) keine Schwefelsäure mehr Verwendung fand, schloß man, daß der im Farbstoff chemisch gebundene oder der ihm mechanisch beigemengte Schwefel durch langsame Oxydation in Schwefelsäure übergeht[4], die dann die Faser zerstört. Und in der Tat fanden *W. M. Gardener* und *H. H. Hodgson*[5] in manchen Schwefelfarbstoffen des Handels bis zu 12,63% und in den mit ihnen gefärbten Geweben bis zu 1,5% freien Schwefel, nach dessen Extraktion mit Schwefelkohlenstoff die Bildung von Schwefelsäure bedeutend herab-

[1] Siehe die neuesten Arbeiten von *Fr. Eppendahl*, Färber-Ztg. **1911**, Nr. 16 (Schluß einer Artikelserie). Siehe auch Färber-Ztg. 1911, Bd. **22**, 166.

[2] Vgl. die Festigkeitstabellen von *Römer:* Färber-Ztg. **1900**, 372 und 394.

[3] *Chapuis:* Journ. Soc. Dyers a. Col. **1900**, 84 und *H. Erdmann:* Chem. Ind. **24**, 52.

[4] Siehe *Erdmanns* Thiozonid-Theorie, Annalen **362**, 133 bis 173.

[5] Journ. Soc. Chem. Ind. **1910**, 672; Chem.-Ztg. **1910**, Rep. 328.

gemindert wurde. Andrerseits konstatierte *L. E. Vließ*[1] an einer mit schwarzem Schwefelfarbstoff hergestellten Färbung sowohl vor als auch nach der Oxydation an der Luft die Bildung von 2% Schwefelsäure; diese mußte demnach, da ihre Menge vor und nach der Oxydation gleich groß gefunden wurde, aus chemisch gebundenem Schwefel stammen. Chemisch gebundener, sowie mechanisch beigemengter Schwefel sind jedenfalls beide geeignet, zur Bildung von Schwefelsäure zu führen, da auch *J. R. Appleyard* und *J. B. Deakin*[2] feststellten, daß der Schwefel, den man durch Tränken der Baumwolle mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff der Faser künstlich einverleibt, quantitativ in Schwefelsäure übergeht[3].

Die Verfahren, die die Faser vor dem zerstörenden Einfluß der sich so bildenden Schwefelsäure schützen sollen, sind naturgemäß im Prinzip Neutralisations- oder Oxydationsverfahren. Man verwendet z. B. Acetate der Alkalinen oder Erdalkalien[4], mit denen die Ware in einem letzten Spülbad (5 bis 10 g Acetat pro Liter) imprägniert wird; man spült nachträglich nicht mehr, sondern trocknet gleich. Ebenso verfährt man bei Anwendung von Soda statt Acetaten[5]. Allenfalls schon vorhandene Schwefelsäure wird durch dieses Verfahren gebunden, und das in der Faser abgelagerte Acetat verhindert die Bildung freier Säure. Man kann statt essigsauer nachzubehandeln, auch in alkalischer Lösung wirkende Oxydationsmittel anwenden, z. B. Hypochlorite, Ferricyankalium, Natriumsuperoxyd, Permanganat usw.[6]. Man erzielt durch Nachbehandlung in einem Bade, das z. B. 5% Natronlauge und 0,25% Permanganat enthält, eine Festigkeit der Ware, die bis zu 98,2% der ursprünglichen vor der Färbung beträgt. Neuerdings wurde vorgeschlagen, die Ware zunächst durch Tannin- und nachträglich durch Kalkwasser zu ziehen, um unlösliches Calciumtannat auf der Faser niederzuschlagen. Die sich bildende Säure wird jedenfalls durch das Calciumtannat sofort gebunden, doch ist das Verfahren wohl etwas zu kompliziert und zu teuer[7].

Besondere Sorgfalt erfordern diese Verfahren in der Ausführung dann, wenn in Halbwollwaren die Wolle sauer gefärbt wird.

3. Nachbehandlungsmethoden zur Erzielung besonderer Eigenschaften des gefärbten Materials.

Um der mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Ware gewisse, ihr sonst nicht innewohnende Eigenschaften zu verleihen, wie sie die mit anderen Farbstoffen gefärbten Gewebe besitzen, werden die Färbungen mit verschiedenen appreturähnlichen Substanzen nachbehandelt.

---

[1] Journ. Soc. Chem. Ind. **1910**, 49.
[2] Journ. Soc. Chem. Ind. **18**, 128.
[3] Siehe auch *L. Monin:* Rev. mat. col. **1911**, 65.
[4] E. P. 2927/01 = Anmeldung C. 9561, Kl. 8k von 1901.
[5] E. P. 6429/01 = Anmeldung F. 13 877, Kl. 8k von 1901.
[6] D. R. P. 134 399.
[7] E. P. 3087/09, *G. E. Holden:* Journ. Soc. Dyers a. Col. **26**, 76.

1. Weicher Griff wird z. B. erzielt durch Avivage der gefärbten Ware in einem zuvor mit Soda enthärtetem Bade, das pro Liter 2 bis 3 g Acetat, 2 bis 3 g Seife und 0,5 g Öl enthält. Nach 20 Minuten währender Behandlung bei 70 bis 80° trocknet man, ohne zu spülen.

2. Harter Griff wird bei Garnen, die mit I.-Schwarz gefärbt sind, erreicht durch 5 bis 10 Minuten dauerndes Umziehen von 100 kg Garn in einem Bade, das durch Aufkochen von 2 kg Kartoffelmehl zum Kleister, unter Zusatz von 1 kg in Wasser gelöstem Leim, 1 kg Schweineschmalz, 4 l 30proz. Essigsäure und 10 kg essigsaurem Natrium hergestellt wird.

3. Zur Erzielung des dem Einbad-Anilinschwarz eigentümlichen Griffes werden die gefärbten und gespülten Garne durch ein heißes Bad genommen, das 2 bis 3 g Seife pro Liter enthält. Nach dem Abtropfen spült man in einem Bad von 3 bis 5 g Acetat pro Liter, schleudert und trocknet.

4. Zur Erhöhung der Schönheit der Nuance wird aviviert. Ein Avivierungsbad für Katigenschwarzmarken ist z. B.: 2% Türkischrotöl, 0,5% Ammoniak. $^1/_4$ Stunde lauwarm gespült. Eine kombinierte Avivage für mit I.-Schwarz gefärbte Garne besteht in der Behandlung von 50 kg Ware in einem 40 bis 50° warmen wässerigen Bade von 2 kg Marseiller Seife, 1,2 kg Baumöl, 0,5 kg Ammoniak, 0,3 kg Acetat. Man zieht das Garn in der durch Aufkochen erhaltenen Emulsion 4 bis 5mal (Gewebe nur 1mal) um, und trocknet ohne weitere Behandlung. Für Katigenmarken wird eine zweibadige Avivage, zuerst in einem warmen 5‰ Seifenbad, dann in einem kalten 6 bis 8proz. Essigsäurebad vorgeschlagen.

5. Catechugriff. Natürlicher Catechu macht wegen seines Gehaltes an Catechugerbsäure, da kochend gefärbt wird, die Faser rauh und hart und damit zugleich schwer verspinnbar. Diese Sprödigkeit ist charakteristisch für Gewebe, die mit natürlichem Catechu gefärbt sind. Man erhält diesen catechuartigen Griff, wenn man mit braunen Schwefelfarbstoffen gefärbte Ware 5 Minuten in einem heißen 3 bis 5% Alaun enthaltenden Bade behandelt; bei einer eventuellen Chromatnachbehandlung kann der Alaun dem Chromatbade beigefügt werden; man darf dann jedoch nicht mehr spülen.

6. Krachender seidenartiger Griff wird auf Baumwollgarn durch ein erstes 8proz. Seifenbad und folgende Nachbehandlung mit Weinsäure und essigsaurem Natrium erzielt. Es ist jedoch zu beachten, daß Weinsäure bei scharfem Bügeln oder Dämpfen ebenfalls schwächend auf die Faser wirkt. Feine, mit Katigenfarben gefärbte Garne erhalten knirschenden Seidegriff in einer Nachbehandlungsflotte, die 2% pulverisierten Leim, 2% flüssiges Paraffin und 1% Stärke enthält. (Siehe Textil World Record Mai 1911.)

7. Beschweren der mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Ware. Das Färben mit Schwefelfarbstoffen bewirkt allein eine Zunahme des Baumwollgewichtes um 3 bis 5%. Die Beschwerungsmethoden kommen dann in Betracht, wenn mit Schwefelfarbstoffen als Ersatz für Blauholz gefärbt wird, da letzteres auf der Faser ziemlich schwere Farblacke bildet, ferner bei Catechuersatzfärbungen. Ein Beschwerungsbad ist z. B.: 40 bis 60 kg Magnesiumsulfat, 8 kg Dextrin, 2 kg vorher mit 0,5 kg Soda verseiftes Rüböl, 800 l Wasser.

50 kg Baumwolle werden einige Minuten in dem lauwarmen Bade behandelt und ohne zu spülen geschleudert. Statt des Rüböls gelangt auch Glycerin zur Anwendung. Sumachextrakt und ähnliche Substanzen wirken ebenfalls beschwerend. (Siehe Leipziger Färber-Ztg. 1911, 393.)

4. Nachbehandlung mit Diazoverbindungen.

Gewisse braune, mit Schwefelfarbstoffen erhaltene Färbungen (I.-Braun, Katigen-, Kryogenbraunmarken[1]) werden durch Behandeln mit Nitrodiazobenzol oder -toluol auf der Faser in wesentlich gelbere, intensivere und walkechtere Nuancen übergeführt[2]. Die Diazoverbindungen kommen in Form fertiger Präparate als Nitrazol C, Nitrosamin, Azophor usw. in den Handel. Ausführung: 100 kg des gefärbten und gespülten Baumwollmateriales werden $^1/_2$ Stunde in einem Bade behandelt, das 2 kg Nitrazol C, 0,5 kg Soda, 0,2 kg Acetat enthält, dann wird gespült. Für stärkere Färbungen verwendet man 3 bis 4 kg Nitrazol, 0,75 bis 1 kg Soda und 0,2 bis 0,25 kg Acetat.

Die Thiongelb- und -orangemarken werden ebenso mit diazotiertem p-Nitranilin nachbehandelt, um zu tieferen und volleren Nuancen zu gelangen. Man löst 100 g p-Nitranilin in 100 ccm Salzsäure von 32° Bé und 1000 ccm Wasser, fügt 5000 ccm Eiswasser hinzu und erhält so das p-Nitranilin in feinverteilter diazotierbarer Form; nun wird auf einmal eine Lösung von 43 g Natriumnitrit in 200 ccm kaltem Wasser hinzugefügt und von dieser Diazolösung pro Liter Kuppelungsbad so viel verwendet, als 0,25 bis 0,5 g diazotiertem p-Nitranilin entspricht. Die Kuppelung vollzieht sich bei Gegenwart von 0,25 bis 0,5 g Acetat pro Liter innerhalb 20 bis 30 Minuten in kaltem Bade. Dann wird gespült und geseift.

VI. Schwefelfarbstoffe in Kombination mit Schwefelfarbstoffen und anderen Farbstoffen.

Schwefelfarbstoffe werden 1. als Grundierungsfarben für Indigo und Anilinschwarz benutzt (zuweilen dienen sie auch als Aufsetzfarben für mit Indigo oder Anilinschwarz vorgefärbte Gewebe), 2. sie können mit basischen Farbstoffen übersetzt werden („Schönen"), und werden schließlich 3. in mannigfaltigster Weise mit anderen Schwefelfarbstoffen zusammengefärbt. Anschließend wäre über die Wahl von Schwefelfarbstoffen zur Herstellung gewisser Nuancen zu berichten.

1. Die Schwefelfarbstoffe dienen als Grundierungsfarben für Indigo und Anilinschwarz und stellen in diesem Falle sozusagen eine Art Beize für diese Farbstoffe dar. Man färbt Garn oder lose Baumwolle zunächst, wie in den Vorschriften angegeben, z. B. mit I.-Schwarz, verwendet jedoch nur die Hälfte der sonst verwendeten Farbstoffmenge und Flottenzusätze, spült, schleudert und übersetzt nun in einem Bad, das für 100 kg Baumwolle enthält: 4 kg Anilinsalz, 6 bis 7 kg Salzsäure von 19° Bé, 3 kg Schwefelsäure von 66° Bé auf

[1] Zum Beisp. D. R. P. 135 636.
[2] D. R. P. 129 477.

1400 bis 1500 l Wasser. Nach Zugabe einer Lösung von 3 kg Kupfersulfat und 4 kg Chromat zieht man 1 Stunde kalt um und erwärmt dann unter Zusatz von so viel Wasser, daß das 15- bis 18fache Warengewicht an Gesamtwasser resultiert, im Verlauf einer halben Stunde auf 50 bis 60°, geht mit der Ware aus, wäscht und seift. Einen etwas zu grünen Ton entfernt man durch ein stärkeres Seifenbad; ist das Schwarz zu rot, so wird mit 1 bis 2% Essigsäure abgesäuert. Durch das Grundieren mit I.-Schwarz wird zugleich eine Beschwerung der Baumwolle erzielt.

Zum Grundieren von Indigo, der dadurch an Reibechtheit gewinnt, kommt für dunklere Töne I.-Schwarz in 3- bis 5proz. Färbung in Betracht, während hellere Blaunuancen mit I.-Blau C, violette Töne mit I.-Blau CR unterfärbt werden. Auch I.-Direktblau, 2 bis 5%, kann verwendet werden. Ferner Pyrogenblau und -direktblau, Katigenindigo R extra allein oder mit Marke B, Katigenchromblau 5 G und 2 R; Katigenblauschwarz allein oder in Kombinationen; für Garn Melanogenblaucadmium- und Nickellacke; auch die gemeinsame Küpe von Indigo und Katigenindigo wird viel verwendet. Schwefelfarbstoffe, die sonst gedämpft werden, brauchen diesen Prozeß vor dem Übersetzen mit Indigo (besonders bei Anwendung der Hydrosulfitküpe) nicht durchzumachen; wird dennoch gedämpft, so ändert sich die Nuance des Indigoschlußtones bei helleren Tönen in lebhaftere Schatten, besonders bei Anwendung der Zinkstaubkalkküpe. I.-Blaufärbungen auf Stückware oder Ketten werden zweckmäßig 12 bis 24 Stunden zur Oxydation warm gelagert und dann erst in der Küpe überfärbt, oder das Blau wird durch die kombinierte Wirkung von Küpe und Luftoxydation entwickelt.

Zuweilen werden Garne auch vorher in der Indigoküpe angeblaut und dann mit Schwefelfarbstoffen überfärbt. In diesem Fall färbt man z. B. mit I.-Blaumarken und dämpft, als ob nicht mit Indigo unterfärbt worden wäre. Zum Schluß kann noch eine Übersetzung mit basischen Farbstoffen stattfinden. Indigo als Untergrund macht jedoch die aufgesetzten Farbstoffe keineswegs echter, besonders nicht im Licht, so daß der Indigogrund bald zum Vorschein kommt[1]. Die charakteristischen Indigotöne lassen sich übrigens auch ohne Indigo, nur mit Schwefelfarbstoffen erhalten, wenn man passende Blausorten in richtigem Verhältnis kombiniert auf die Faser bringt. So erhält man z. B. die hellsten Indigoschatten aus 0,75% I.-Indogen GCL konz. und 0,25% Indon BF konz., eine dunklere Nuance aus 1% Indogen GCL konz., 0,6% Indon BF konz. und 0,05% Direktblau B, die dunkelsten Schatten aus 2,5% Indon BF konz., 4,5% Indon R konz. und 3,5% Direktblau B. Ein Übersetzen mit 0,1 bis 0,2% Naphthindon BB (basischer Farbstoff, *Cassella*) verleiht den Färbungen den charakteristischen metallischen Indigoschein. Die so erhaltenen Färbungen sind reibechter wie Indigo; Färbungen mit letzterem geben bei wiederholter Wäsche viel Farbe ab, behalten jedoch die Nuance, während Schwefelfarbstoffärbungen oft röter werden. Für manche Verwendungszwecke können die blauen Schwefel-

[1] *C. Schmidt:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1910**, 345; vgl. Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1907**, 286. Siehe aber auch *F. Felsen:* Der Indigo und seine Konkurrenten, Berlin 1909.

farbstoffe den Indigo ersetzen, verdrängen können sie ihn wegen ihrer mangelhaften Chlorechtheit nicht. (Siehe aber die Hydronblaumarken S. 10 oben und Nr. 309, Tab.).

2. Das Schönen der Schwefelfarbstoffärbungen.

Die mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Materialien besitzen die Fähigkeit, noch weitere Farbstoffe aufzunehmen. Das Übersetzen mit basischen Farbstoffen geschieht, um die an und für sich wenig leuchtenden Nuancen der Schwefelfarbstoffe lebhafter und klarer zu machen[1]. Man arbeitet in einem nicht zu kurzen frischen Bad, das mit dem basischen Farbstoff, 2 bis 5% Essigsäure und 1 bis 3% Alaun besetzt ist und zieht das Stück im Foulard oder auf dem Jigger in der Kälte einige Male um, wärmt, wenn das Bad ausgezogen ist, etwas an, zieht noch 10 bis 15 Minuten um, spült und trocknet. Nur beim Übersetzen mit Naphthindon (*Cassella*) wird bis zum Kochen erhitzt, wobei statt Essigsäure 3% Tonerdesulfat genommen wird. Wenn die basischen Farbstoffe zu rasch aufziehen, gibt man ihre Lösung dem Färbebad nur allmählich zu. Da die basischen Farbstoffe wesentlich unechter sind als die Schwefelfarbstoffe, wird das mit letzteren gefärbte Gewebe zweckmäßig vorher mit Tannin und Brechweinstein gebeizt. Die basischen Farbstoffe werden in möglichst kalkfreiem Wasser gelöst, allenfalls vorher mit Essigsäure angeteigt, mehrere Stunden stehen gelassen und dann mit heißem Wasser übergossen. Besonders geeignet sind für I.-Farben: die Neumethylenblaumarken, Indazin M, Naphthindon BB, für rötere Töne Neumethylenblau 3 R, Methylenviolettmarken, Krystallviolett 10 B; für Katigenfarben: Türkisblau GG, Methylenblau BB, Rhodulinviolett, Methylviolett B, Auramin II, letzteres, um den rötlichen Schimmer mancher Katigenblaufarbstoffe zu entfernen; es wird empfohlen, in kaltem essigsaurem Bade oder besser in heißem Seifenbad zu schönen. Bei Verwendung sehr geringer Mengen basischer Farbstoffe wird überhaupt nur im lauwarmen, sehr schwachen Seifenbad übersetzt. Als Beispiel aus den zahlreichen sich ergebenden Möglichkeiten sei folgende Kombination angegeben: Man färbt mit 4,5% I.-Direktblau IB, setzt in der Küpe Indigo auf, übersetzt mit 0,2% Neumethylenblau 3 R und passiert schließlich ein 3% Kupfersulfat enthaltendes Bad.

Der Nachteil des Übersetzens mit basischen Farbstoffen beruht vor allem auf ihrem zu rasch erfolgenden Aufziehen, wodurch sich leicht Unegalitäten ergeben. Man verwendet deshalb lange Flotten und arbeitet rasch. Ein sinnreiches Verfahren will diesen trotzdem selten ganz behebbaren Mißstand durch Verwendung von Chromfarben statt der basischen Farbstoffe umgehen, und zwar unter Benutzung der geringen Chromatmenge, die von der Nachbehandlung der Schwefelfarbstoffe auf der Faser verbleibt[2]. Man fügt einfach dem sauren Chromatnachbehandlungsbade 0,2 bis 0,5% Chromfarbstoff (z. B. Eriochromrot, *Geigy*) bei, zieht $^1/_4$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur um, wärmt auf 50° an, spült und trocknet.

[1] Chem.-Ztg. **1908**, 722.
[2] D. R. P. 175 077.

Zum Schönen von I.-Farben sind ferner auch die Diaminfarben (*Cassella*) geeignet (Diaminechtgelb B, -orange B, Tanninheliotrop); für Katigenfarben werden die Benzidinfarbstoffe (Benzoechtscharlach 4 BS, Geranin C, Chloramingelb 4 W und -orange G, Echtviolett usw.) empfohlen.

Allgemein gilt für das Schönen von Schwefelfarbstoffärbungen, daß ihre Echtheiten durch das Übersetzen in dem Maße weniger von den aufgesetzten Farbstoffen beeinflußt werden, je geringer die Menge der letzteren ist; Übersetzungen mit 0,1% basischen Farbstoffes beeinträchtigen die Echtheiten kaum, die basischen Farbstoffe werden im Gegenteil auf Schwefelfarbstoffgrund lichtechter als auf der Tannin-Brechweinsteinbeize.

Nach *Ullmann*, Apparatefärberei[1], gelingt das Schönen mit basischen Farbstoffen in mechanischen Apparaten nur nach dem Aufstecksystem im heißen Seifenbad, nach dem Packsystem jedoch niemals.

3. Kombinierte Färbungen[2].

Fast sämtliche Schwefelfarbstoffe können untereinander kombiniert und zusammengefärbt werden, wodurch in hellen Tönen die sog. Modenuancen entstehen. Je nach Wahl der Farbstoffe sind die Echtheiten und sonstigen Eigenschaften der so erhaltenen Färbungen verschieden; doch sind sie, wie schon erwähnt wurde, nicht eine Summe der Eigenschaften der einzelnen Komponenten, sondern es zeigt sich häufig die auffallende Tatsache, daß weniger echte Farbstoffe, im Gemenge gefärbt, echter werden. Je heller die verlangten Töne werden sollen, um so mehr werden die in den Vorschriften angegebenen Farbstoff- und Schwefelnatriummengen reduziert, und um so besser wird auch das Bad ausgezogen. Man färbt z. B. in einem warmen Bade, das 0,5% I.-Direktblau B und 0,3% I.-Olive B enthält, und gelangt so nach $^1/_2$stündigem Färben zu einem durch das Olive gedeckten hellblaugrauen Ton. Für ein helles Grau wäre z. B. ein Ansatz: 1,8 bis 2,5% Katigenschwarz, 1,8 bis 2,5% Na_2S, 1 bis 2% Na_2CO_3, 2% Türkischrotöl[3], 6% Na_2SO_4. Wenn man besondere Ansprüche an Lichtechtheit stellt, werden solche Färbungen mit Chromat, Kupfersulfat und Essigsäure bei 60 bis 80° nachbehandelt. Helle und mittlere Töne brauchen nicht mit Quetschwalzen abgepreßt zu werden. Feldgraue Militärstoffe werden z. B. mit folgenden, allen Echtheitsansprüchen genügenden Ansätzen gefärbt: Für 50 kg Ware werden 200 g (für stärker: 450 g) I.-Dunkelgrün, 900 g (600 g) I.-Schwarzbraun D, 150 g (225 g) I.-Schwarz NLN konz. in der gleichen Schwefelnatrium- und der entsprechenden Wassermenge gelöst und einer Flotte zugesetzt, die in 200 l Wasser 500 g Soda calcin., 500 g Türkischrotöl und 2 kg Schwefelnatrium enthält. Die Ware macht in dieser Flotte zuerst 2 Passagen, noch ehe die Farbstofflösung zugesetzt ist. Nach dem Färben wird mit Quetsch-

---

[1] Siehe S. 285.

[2] Über gleichzeitiges Färben von Cachou de Laval und Benzoazurin siehe das ältere Verfahren von *J. Leblanc:* F. P. 214 137 von 1891.

[3] Für schwer durchzufärbende Stücke.

walzen abgepreßt, im Jigger gespült und für dunklere Töne allenfalls mit 750 g Chromat, 750 g Kupfersulfat und 1500 ccm Essigsäure bei 80° in 3 bis 4 Passagen nachbehandelt. (Siehe auch Leipz. Färberztg. 1911, 466.)

Auch mit anderen substantiven Farbstoffen können Schwefelfarbstoffe zusammengefärbt werden; z. B. Katigenfarben mit Toluylenorange G, Chloramingelb M und Chloraminorange, Benzorhodulinrot B, Geranin G (sämtlich Farbstoffe der *Elberfelder Farbenfabriken*) usw.; bei Stapelwaren wird, wenn größere Mengen von Benzidinfarbstoffen nötig sind, mit diesen grundiert, dann mit Katigenfarben nachgefärbt.

B. Seide und Halbseide.

Je nach dem gewünschten Resultat kann man 1. Seide allein mit Schwefelfarbstoffen färben, 2. in hellseidenen Geweben beide Faserarten gleich oder verschieden stark färben, 3. bei Halbseide die Baumwolle allein färben und die Seide ungefärbt lassen.

1. Färben der Seide.

Es wäre von vornherein anzunehmen, daß die Seide als animalische Faser für die Schwefelfarbstoffärberei überhaupt nicht in Betracht käme, da das Schwefelnatrium die Faser zerstört. Alkalität und Temperatur der Flotten sind jedenfalls so hoch, daß die Seidenfaser bei normal gehandhabten Vorschriften unfehlbar zerstört würde, da ja auch relativ verdünnte, sogar nur sodaalkalische Lösungen schon Aufquellung und teilweise Zerstörung der Seide herbeiführen. Andrerseits wirkt konzentrierte Lauge bei 0° überhaupt nicht ein, und damit wäre der Weg zur Seidenfärberei mit Schwefelfarbstoffen gewiesen: Färben bei möglichst niedrigen Temperaturen. Eine solche Vorschrift lautete z. B.: Der Farbstoff wird in der möglichst geringen Schwefelnatriummenge gelöst und in einer Flotte, die die 30- bis 40fache Wassermenge des Warengewichtes enthält, 1 Stunde bei 40 bis 50° gefärbt. Sehr wesentlich war bei diesem Verfahren, die aufgetretene Seidenquellung nachträglich durch ein 8 bis 10% Essigsäure oder Weinsäure enthaltendes Bad zu beseitigen. Abgesehen von der Unannehmlichkeit der großen Flottenmengen war dieses Verfahren nur auf die wenigen Schwefelfarbstoffe anwendbar, die in dieser Verdünnung mit so geringen Schwefelnatriummengen überhaupt aufzogen. Erst in neuerer Zeit wurde dieses Verfahren in praktischer Weise modifiziert, seit man in geeigneten Flottenzusätzen Mittel gefunden hat, den schädigenden Einfluß des Schwefelnatriums auszuschalten. Diese Zusätze schützen die animalische Faser in erster Linie; außerdem jedoch wirken sie bei niederer Färbetemperatur und kurzer Färbezeit auch in der Art, daß die animalische Faser nicht mit angefärbt wird, so daß (bei Halbseide) verschiedenfarbige Effekte entstehen.

Man löst z. B. den Farbstoff mit der gleichen oder doppelten Schwefelnatriummenge (jedenfalls stets mit der möglichst geringen Menge) und färbt unter Zusatz der gleichen oder doppelten Menge des Farbstoffgewichtes an

milch- oder ameisensaurem Natrium[1]; allenfalls werden kleine Zusätze von Türkischrotöl oder Monopolseife gemacht und pro Liter Flotte noch 0,25 bis 0,5 g Leim hinzugefügt. Man geht mit der Halbseide oder Seide ein und färbt bei 50 bis 60°, die Schwarzmarken bei 80 bis 90°, 1 Stunde unter der Flotte.

Eine ähnliche, den Einfluß des Schwefelnatriums abschwächende Wirkung übt auch Glykose (= Glukose = Traubenzucker[2]) aus. Man färbt in kurzer Flotte (20fach), die pro Liter 20 bis 30 g schwarzen oder 5 bis 10 g bunten Schwefelfarbstoff, sowie doppelt soviel Glukose als angewendetes Schwefelnatrium enthält, 1 Stunde bei 80° unter Zusatz von 1 g Soda, 3 ccm Türkischrotöl und 5 bis 10 g Glaubersalz pro Liter. Wenn erst nach dem Färben entbastet werden soll, müssen die Färbungen mit 2% Chromat, 2% Kupfersulfat und 5% Essigsäure nachbehandelt werden. Man spült dann und aviviert auf jeden Fall mit Acetat. Für I.-Schwarzfärbungen wird die Seide vorteilhaft vorher mit „salpetersaurem Eisen" (Ferrisulfat) vorgebeizt. Von I.-Farbstoffen kommen in Betracht alle Indon- und Indogenmarken, Reinblau, Gelb D und GG, Bordeaux, Violett, die Catechu usw.

Auch andere Zusätze zur Flotte gestatten das Färben oder Mitfärben der animalischen Faser im Schwefelnatriumbad. Zum Beispiel verwendet die *Gesellschaft für chem. Industrie, Basel*[3], Schwefelammonium (in der Praxis Salmiak + Schwefelnatrium) statt des Schwefelnatriums, ein Verfahren, das zugleich gestattet, das Entbasten der Seide in einer Operation mit dem Färben vorzunehmen. Denselben Zweck erfüllt der Zusatz von Bisulfit[4] in einer Menge, die eben hinreicht, um die Wirkung des Schwefelnatriums aufzuheben, jedoch nicht groß genug ist, um das Anfärben zu verhindern. Auch Diastaphorzusatz gestattet das Färben von Seide in schwefelnatriumhaltigen Bade[5] bei höherer Färbetemperatur; bei niedriger wird die animalische Faser nicht mit angefärbt[6].

2. Halbseide (Baumwolle und Seide) gleich oder verschieden stark gefärbt.

Die gleiche oder verschieden starke Färbung von Baumwolle und Seide in Halbseide gelingt durch Anwendung verschiedener Modifikationen, besonders durch Erhöhung der Färbetemperatur, Änderung der Mengenverhältnisse der Zusätze, Erhöhung oder Herabminderung der Schwefelnatriummenge, sowie auch durch Mitverweben von mercerisiertem Garn, wodurch beim Färben verschieden starke Töne auf Seide bzw. Baumwolle entstehen (S. 352). Für Unifärbungen (gleichmäßiges Anfärben von Seide und Baumwolle) kommen gewisse Schwefelfarbstoffe in Betracht, die bei

[1] D. R. P. 173 685; über Verwendung von Milchsäure, Weinsäure u. dgl. in der Färberei siehe schon Polytechn. Centralbl. **1855**, 112 bis 113.

[2] D. R. P. 161 190.

[3] D. R. P. 130 848.

[4] D. R. P. 199 167 für Wolle, auf Seide ausgedehnt im Zusatz 221 887.

[5] D. R. P. 210 883; siehe auch E. P. 15 413/00.

[6] Anmeldung **G.** 24 943.

Zusatz von Glukose Baumwolle ebenso wie Seide gleich stark färben. Dabei ist vor allem zu bemerken, daß bei höheren Temperaturen die Seide, bei niederen die Baumwolle tiefer gedeckt wird, so daß obige allgemein gehaltene Angabe, daß schwarze Schwefelfarbstoffe bei 80 bis 90°, bunte bei etwa 50° gefärbt werden, von Fall zu Fall einer Korrektur bedarf. Von Katigenfarben färbt besonders die Schwarzmarke T 3 B die Seide sehr tief an, so daß zur Unifärbung oder Tieferfärbung der Baumwolle diese Marke mit TW extra oder WR extra kombiniert werden muß. Die I.-Farben Catechu, Gelb, Orange und Braun, ebenso viele zur Seidenfärberei geeignete Schwarzmarken (ausgenommen BZ konz.) werden mit derselben Menge Schwefelnatrium gelöst, mit der doppelten bis 3fachen Menge Glukose versetzt und die so erhaltene Lösung einer sehr kurzen Flotte zugegeben, die pro Liter 2 g Soda, 10 g Glaubersalz und etwas Türkischrotöl enthält. Man färbt 1 Stunde bei 80 bis 90°, spült, aviviert mit Essigsäure und übersetzt eventuell mit basischen Farben.

3. Halbseide, Baumwolle allein gefärbt.

Soll die Seide in Halbseide ungefärbt bleiben (Zweifarbeneffekte), so ist es nötig, die weiße oder bereits gefärbte Seide vor dem Mitgefärbtwerden zu schützen. Es handelt sich hier also nicht nur darum, die Seide vor dem zerstörenden Einfluß des Schwefelnatriums zu bewahren, sondern zugleich darum, sie mechanisch vor dem Eindringen des Farbstoffes zu schützen. Dies wird durch verschiedene Zusätze erreicht. Setzt man beispielsweise der Flotte Leim zu[1] ($1^1/_2$faches Gewicht der Farbstoffmenge) und färbt in möglichst kurzer Passage bei 40 bis 50°, so bleibt die Seide rein weiß. Ähnlich verhalten sich Dextrin[2], Phosphate oder Silicate[3], Blut, Diastaphor[4] und Protamol[5]; *Kalle & Co.* verwendet zu demselben Zweck Zoogomma, *Bayer* Casein[6] usw.

Ausführung: Man färbt zuerst die Baumwolle mit Schwefelfarbstoffen unter Zusatz eines dieser die Seide schützenden Mittel, spült und färbt nun die Seide mit sauren Farbstoffen, oder man färbt zuerst die Seide in schwefelsaurer Flotte mit sauren Farbstoffen, die gegen Schwefelnatrium beständig sind und geht nunmehr in das mit die Seide reservierenden Mitteln

[1] D. R. P. 138 621; die Verwendung von Wasserglas, Leim und Albumin zur Befestigung der Farben im Zeugdruck und in der Färberei wurde schon von *F. Kuhlmann:* Compt. rend. **1857**, 539, 48 (vgl. auch Compt. rend. **1857**, 950) vorgeschlagen. Er erklärt die Wirkung dieser heute Kolloide, damals „neutrale tierische Materien" genannten Körper durch die Bildung künstlichen Leders. Siehe auch *Bolley:* Schweizer. Gewerbebl., Mai 1854.

[2] D. R. P. 145 877, auf Wolle angewendet in D. R. P. 203 427.

[3] D. R. P. 189 818; ferner *M. Reimann:* Chem. Centralbl. **1871**, 61 und F. P. 373 871.

[4] E. P. 13 948/07.

[5] D. R. P. 212 951.

[6] Siehe *Chr. Broquette:* Journ. de Pharm. et de Chim. **17**, 271 bis 276, Verwendung von Casein in der Färberei; auch *Br.* löst das Casein in Ammoniak, imprägniert die Faser mit dieser Lösung, verjagt das Ammoniak durch Erwärmen und schlägt so das Casein auf der Faser nieder; vgl. auch A. P. 960 675.

besetzte Schwefelfarbstoffbad. Folgende I.-Farben lassen bei Zusatz von Leim die Seidenfaser rein weiß: Schwarz NG, NB, NR, NRT (NN, NNG, NNR) konz., Braun B, 2 R, N konz., Dunkelbraun A, Schwarzbraun D, Catechu O, G und R, Marron B konz., Bordeaux G konz., Bronze A, Orange C, Dunkelgrün B, Olive B und 3 G, Direktblau B und OD usw., während die Marken Schwarz BF konz., Brillantschwarz A und Gelb D die Seide leicht anfärben, so daß sie nur für Herstellung farbiger Effekte in Frage kommen. Für das Färben der Seide in Halbseide kommen nur die sauren Farbstoffe in Betracht, da sie Baumwolle gar nicht, Seide hingegen schon in der Kälte anfärben.

Bei dieser Art der Halbseidefärberei kommt stets mercerisierte Baumwolle zur Verwendung; es sei daran erinnert, daß deren Aufnahmefähigkeit für Schwefelfarbstoffe um $^1/_4$ größer ist als die der nicht mercerisierten, so daß um 25% weniger Farbstoff und Zusätze benötigt werden, z. B.:

Ansatz (pro Liter Flotte)		Weiterfärben (% der Ware)
10—20 g	I.-Schwarz NF	8—10%
10—20 g	Na_2S	8—10%
15—30 g	Leim	12—15%
5 g	Soda	—
20—30 g	Na_2SO_4	—

Man färbt bei 40° $^3/_4$ bis 1 Stunde, spült in sodahaltigem Wasser, aviviert mit Acetat und trocknet. Die Seide wird in schwach saurem Bade gefärbt mit Cyanol extra für Blau, Ponceau F 3 R und Brillantcrocein 3 B für Rot, Tropäolin G für Gelb, Formylviolett S 4 B, Säuregrün extra konz. (sämtlich *Cassella*) usw. Diese Farbstoffe ziehen zuweilen spurenweise auf Baumwolle; es wird dementsprechend ein röteres oder grüneres Schwarz gewählt, wenn man die Seide grün oder rot färben will.

Schlägt man den umgekehrten Weg ein, Vorfärben der Seide im Strang, verweben, Mercerisieren im Stück und Färben mit Schwefelfarbstoffen, so müssen Seidenfarbstoffe gewählt werden, die das Mercerisieren vertragen und dem Überfärben mit Schwefelfarbstoffen widerstehen. Solche Farbstoffe (*Cassella*) sind z. B. Diaminscharlach B, 3 B, Walkrot G, mit β-Naphthol entwickeltes Primulin, Diaminbordeaux B, Diaminorange F, Diamingelb CP, Walkgelb O, Alkali- und Formylblau B, Formylviolett S 4 B usw. — Ähnlich geben auch die andern Firmen Farbstofftabellen und Vorschriften für die Halbseidefärberei. Die Katigenfarben werden statt mit Leim mit Casein gefärbt. Die Vorschrift zum Lösen des Caseins ist ähnlich jener von *Chr. Broquette* (S. 331, Fußnote 6); um die Lösung haltbarer zu machen, setzt man pro Kilogramm Casein 10 ccm Formaldehyd zu.

C. Wolle und Halbwolle.

Bei wollhaltigen Materialien tritt die schädigende Wirkung des Schwefelnatriums noch mehr zutage als bei der Seide. Wolle, die nach *Levinstein*[1] überhaupt keine Affinität für Schwefelfarbstoffe besitzt und diese erst aufnimmt, wenn sie durch die Alkalien angegriffen zu werden beginnt, wird

[1] Journ. Soc. Dyers a. Col. **23**, 296; vgl. E. P. 3492/03.

durch heiße verdünnte Alkalien, wie sie Seide nur zum Quellen bringen, schon zerstört unter Bildung von verschiedenen Körpern (Lanuginsäure, *Knecht*). Bei längerem Kochen spaltet sich Ammoniak und Schwefelwasserstoff ab (die Wolle enthält bis zu 3% Schwefel) und die Wolle geht in Lösung[1]. Sogar längeres Kochen mit Wasser schädigt die Festigkeit der Wolle[2]. Es ist nun bemerkenswert, daß nach einer Beobachtung von *A. Kertesz* ein Zusatz von Glycerin diese Alkaliempfindlichkeit der Wolle zum Teil aufhebt, und daß auch andere Mittel einen ähnlichen Schutz auszuüben vermögen. So kann Wolle, ebenso wie Seide, durch Zusatz von Glukose oder Tannin zur Flotte vor der zerstörenden Wirkung des Schwefelnatriums geschützt werden, wie aus folgendem Versuch sehr anschaulich hervorgeht: Baumwolle und Wolle wurden in zwei Versuchen ohne und mit Zusatz von Glukose $^3/_4$ Stunde bei 60° mit 20% I.-Schwarz, 10 g Schwefelnatrium, 5 g Soda und 20 g Kochsalz gefärbt. Nach dieser Zeit war die Wolle im Bad ohne Zusatz von Glukose völlig zerstört, bei Gegenwart von 5, besser 10 bis 20 g Glukose blieb sie unverändert[3].

Ebenso wie Glukose wirken auch andere Mittel, die zum Teil im Kapitel Seide genannt wurden, z. B. Blut, Diastaphor, Bisulfit[4] usw.; die betreffenden Patente beziehen sich häufig auf den Schutz animalischer Fasern im allgemeinen. Es handelt sich immer nur um Agentien, die entweder das Schwefelnatrium umwandeln, wie Bisulfit oder Salmiak, oder um solche, die jenes unverändert lassen, aber sich ihrer Kolloidnatur wegen schützend, umhüllend, auf die tierische Faser legen. So beobachtete schon *A. Kann*[5] in Passaic (N.-Y.), daß die Wolle durch Vorbehandlung mit Formaldehyd sehr viel von ihrer Alkaliempfindlichkeit verliert. Er erwärmte Wolle mehrere Stunden mit einer 4proz. Formaldehydlösung, trocknete dann, wusch in ammoniakhaltigem Wasser und färbte bei 90° mit Cachou de Laval. Die Wolle wird nach diesem Verfahren trotz des hohen Schwefelnatriumgehaltes der Flotte nicht angegriffen, und verkürzt sich nicht; sie färbt sich mit Schwefelfarbstoffen bedeutend schneller und intensiver, wenn man sie vor oder nach der Formaldehydbehandlung oxydiert oder chlort. Die Färbbarkeit scheint übrigens in hohem Maße von der Färbetemperatur und Alkalität der Flotte abzuhängen, da nach *H. Levinstein*[6] mit Formaldehyd vorbehandelte Wolle in nicht zu heißem und nicht stark alkalischem Bade rein weiß bleibt (vgl. E. P. 25 971/06). Dagegen soll sich mit Schwefelnatrium vorbehandelte Wolle im Schwefelnatriumbade später tiefer anfärben lassen wie Baumwolle.

[1] Über Alkaliwirkung auf Wolle vgl. Chem.-Ztg. **1910**, Rep. 144.

[2] *Knecht, Rawson* und *Löwenthal:* Handbuch der Färberei **1895**, I, 100. (Engl. Ausgabe 1910.)

[3] D. R. P. 161 190.

[4] Diastaphor (*Diamalt-Werke München-Allach*) dient zur Entschlichtung der Gewebe; Chem.-Ztg. **1907**, 1160. — Bisulfit-Zusatz: D. R. P. 224 017.

[5] D. R. P. 144 485 und Zusatz 146 845; vgl. Anmeldung C. 14 972 und C. 15 012 = E. P. 25 971/06; dazu A. P. 904 752, *Böhler & L. Cassella Co.*

[6] Journ. Soc. Dyers a. Col. **1907**, 296; siehe auch E. P. 19 840/07.

Die Wolle selbst wird kaum allein mit Schwefelfarbstoffen gefärbt, vor allem, weil es genügend Wollfarbstoffe gibt. Es sind mehrere Schwefelfarbstoffe bekannt, die auch auf Wolle ziehen[1]; besonders sei an den blauen Schwefelfarbstoff erinnert, der aus einer Indophenolthiosulfosäure (Dimethyl-p-phenylendiamin und Dichlorhydrochinonmonothiosulfosäure) entsteht, und der seine Eigenschaft, Wolle zu färben, dem im Molekül verbliebenen Thiosulfosäurerest verdankt[2]. Die Schwefelfarbstoffe, die Leukoverbindungen geben, lassen sich übrigens alle auch aus der Hydrosulfitküpe auf Wolle färben[3]. Schließlich ist noch ein eigenartiges Pigmentverfahren bekannt[4], demzufolge man z. B. die Leukoverbindung von I.-Catechu, erhalten durch Reduktion dieses Farbstoffes in alkalischer Lösung mit Traubenzucker, in starker Verdünnung mit Schwefelsäure ausfällt, bis die Lösung schwach sauer ist, und nun das eingebrachte Wollmaterial gründlich in der Suspension durchwalkt; dabei wird der Farbstoff von der Wolle als Leukopigment aufgenommen und die Wolle färbt sich braun in dem Maße, als sich die Leukoverbindung an der Luft oxydiert und in den Farbstoff übergeht. Ein ähnlich wirkendes Verfahren beruht auf dem vorherigen Imprägnieren animalischer Fasern mit oxydierend wirkenden Salzen[5], z. B. Permanganat, Blei- und Mangansuperoxyd usw., die als Leukoverbindungen auf die Faser gebrachten Schwefelfarbstoffe werden dann durch diese Oxydationsmittel ebenfalls als Pigmente niedergeschlagen.

Halbwolle.

Die Halbwolle des Handels ist in den seltensten Fällen ein Textilmaterial, das je zur Hälfte aus Wolle und Baumwolle besteht; eine Halbwolle, die nur 15 bis 20% Wolle enthält, ist im Handel etwas ganz gewöhnliches; sehr häufig besteht sie nur aus Baumwolle und sog. Kunstwolle (siehe S. 335). Für Zwecke des Färbens muß natürlich zunächst der Wollgehalt des Gewebes genau festgestellt werden.

Für die Schwefelfarbstoffärberei gilt hier dasselbe, wie bei der Halbseide: man kann Wolle und Baumwolle gleich stark färben oder die Wolle allein färben oder letztere ungefärbt lassen. Für die beiden ersten Fälle gelten die obigen Verfahren, nach denen man durch Wahl der Bedingungen, insbesondere durch Zusatz der geeigneten Menge des die tierische Faser schützenden Mittels, die eingewebte Wolle gleich oder verschieden stark mit der Baumwolle färben kann.

Um auf der vorher gebleichten Halbwolle Zweifarbeneffekte hervorzubringen (sie werden hier seltener verlangt als bei Halbseide), schlägt man den bei letzterer bezeichneten Weg ein: man färbt die Baumwolle mit Schwefelfarbstoffen, die das Überfärben mit Wollfarbstoffen aushalten (z. B. I.-

[1] D. R. P. 109 856, 197 165.
[2] D. R. P. 179 225.
[3] Anmeldung C. 8999.
[4] D. R. P. 187 787.
[5] F. P. 379 960.

Direktblau und die übrigen Blaumarken, Katigenindigo B usw.) und färbt dann die Wolle mit sauren Wollfarbstoffen nach; oder man färbt die Wolle vor oder nach dem Verweben mit Farbstoffen, die die alkalische heiße Flotte der Schwefelfarbstoffe vertragen, und fügt letzterer Milchsäure, Dextrin, Leim, Phosphat, Silicat oder sonst ein die Wolle schützendes Mittel bei. Um die Wolle in halbwollenen Geweben nicht mit anzufärben, geht man nach neueren Verfahren entweder von einer vorbehandelten Wolle aus[1]; so ist z. B. Wolle, die 1 bis $1^1/_2$ Stunden mit 24% Thiosulfat (% natürlich auf das Gewicht der Wolle bezogen) und 16% Salzsäure von 22° Bé vorbehandelt ist, für Schwefelfarbstoffe nicht mehr aufnahmefähig; oder man setzt dem Bade flüchtige Stoffe (Kohlenwasserstoffe, Öle oder Schwefelkohlenstoff) zu und schützt dadurch die Wolle vor dem Gefärbtwerden[2]. Diese Körper schlagen sich bei langsamem Eingehen auf der Wolle nieder und hüllen sie ein; ähnliche Wirkung dürfte der Zusatz von Wasserglas zur Flotte haben[3]. Ferner ist ein Verfahren bekannt, das die Eigenschaft der chromierten Wolle benützt, keine Aufnahmefähigkeit für Schwefelfarbstoffe mehr zu besitzen, insbesondere wenn man bei Gegenwart von Milchsäure färbt[4]. Man beizt beispielsweise 10 kg Wolle während $1^1/_2$ Stunden mit 50 g Kaliumbichromat und 100 g Schwefelsäure (allenfalls bei Gegenwart von 50 g Milchsäure), spült, trocknet, verwebt mit Baumwolle und färbt in einer Flotte von 200 l mit 800 bis 1200 g Katigenschwarz TW extra, 160 bis 240 g Schwefelnatrium, 2 kg Soda, 4 kg Kochsalz, 7,2 bis 8,8 g saurem milchsaurem Kalium 1 bis $1^1/_2$ Stunden bei 20 bis 25°, spült, säuert ab und färbt die Wolle mit Chromfarbstoffen. Man kann aber auch die Wolle im fertigen Gewebe chromieren und färben; für bunte Effekte wird sie meist bunt gefärbt, mit Baumwollgarn verwebt und letzteres im Gewebe mit Schwefelfarbstoffen gefärbt.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß Halbwollgewebe wegen des Schwefelgehaltes der Wolle (S. 333) dann nicht mit den gewöhnlichen Metallsalzen nachbehandelt werden dürfen, wenn die Wolle rein weiß bleiben soll. Der Schwefel der Wolle gibt mit dem Kupfer des Kupfersulfates Schwefelkupfer, das die Wolle bräunlich färbt. Zur Nachbehandlung derartiger Halbwolle wird daher Zinksulfat (allein oder mit Chromat) statt des Kupfersulfates verwendet, da das Zinksulfid ungefärbt ist[5]. Um das Aufziehen der Schwefelfarbstoffe auf halbwollene oder halbseidene Waren zu begünstigen, wird neuerdings vorgeschlagen[6], statt des Glaubersalzes Essig-, Wein- oder Milchsäure zu verwenden.

Shoddy (Kunstwolle).

Kunstwolle ist kein Kunstprodukt wie Kunstseide, sondern ein auf mechanischem oder chemischem Wege aus Lumpen wiedergewonnenes Wolle-

[1] D. R. P. 222 678.
[2] D. R. P. 224 004.
[3] F. P. 373 481; siehe auch Fußnote 1 auf S. 331.
[4] D. R. P. 193 798.
[5] D. R. P. 107 222.
[6] D. R. P. 232 696.

material. Für Shoddy (das längstfaserige dieser Materialien) werden die Abfälle der Kammgarnfabriken, Lumpen von Wirkwaren und Teppichen zerrissen und ohne Carbonisieren (d. i. Behandlung mit Säuren, Aluminiumchlorid u. dgl. in der Wärme zur Zerstörung beigemengter Baumwolle) gekrempelt und versponnen. Die verschiedene Herkunft macht dieses für billige Konfektionswaren wichtige Material außerordentlich schwer färbbar. Das Vordecken der in Shoddystückware verwebten Baumwolle mit Schwefelfarbstoffen erfolgt nach den für Halbwolle geltenden Prinzipien. Man färbt deshalb (der Kunstwolle wegen) kalt oder lauwarm im Jigger, in der Kontinuemaschine oder auf dem Foulard, z. B. mit folgendem Ansatz:

15 g	I.-Carbon B	2,5—3,5 g	zum Weiterfärben
25—30 g	Na_2S	5—7 g	
40—50 g	Borax	10—14 g	
30 g	Glaubersalz	1—2 g	

In drei Minuten dauernder Passage wird die Baumwolle genügend gedeckt; die Wolle wird dann sauer nachgefärbt, z. B. mit 2% Ponceau FR, 2,5% Säuregrün extra konz. und 0,5% Naphtholschwarzgrün G (*Casella*) unter Zusatz von 10% Glaubersalz und 2 bis 4% Schwefelsäure. Nach gutem Spülen wird mit Acetat nachbehandelt.

D. Leder[1].

Das von Verunreinigungen und vom Überschuß der Gerbmaterialien befreite Leder wird auf zweierlei Weise mit Schwefelfarbstoffen gefärbt: 1. nach dem Bürstverfahren, wobei der Farbstoff mechanisch in das Leder eingerieben wird, 2. nach dem Tauchverfahren, das darin besteht, daß man zwei Leder mit der linken Seite aufeinander näht und sie im Walkfaß in die Färbelösung eintaucht.

Chromleder (durch Beizen mit Chromat entstanden) besitzt nur noch Affinität zu den sauren, nicht mehr zu den basischen Farbstoffen, mit denen Leder meist gefärbt wird. Die Affinität zu basischen Farbstoffen gewinnt das Chromleder aber wieder, wenn es mit Schwefelfarbstoffen gefärbt wird. (Ebenso übrigens auch durch Vorfärben mit Tanninfarbstoffen und Nachgerben mit Gerbstoff; Tannin wirkt aber ungünstig auf die Elastizität des Leders ein.) Die Schwefelnatriummenge, die zum Vorfärben mit Schwefelfarbstoffen nötig ist, ist so gering, daß sie keinen Schaden verursacht. Die mit Schwefelfarbstoffen vorgefärbten Leder[2] behalten ferner im Gegensatz zu den mit anderen Farbstoffen vorgefärbten Ledersorten die Eigenschaft, sich nach dem Färben schmieren zu lassen, da die Schwefelfarbstoffe genügend wasch- und alkaliecht sind, um durch die alkalische Schmiere nicht auszubluten. Die mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Leder können nachträglich durch Überbürsten mit einer p-Phenylenblaulösung übersetzt werden.

---

[1] *J. Jettmar:* Das Färben des lohgaren Leders, bei L. B. F. Voigt, 1900.

[2] D. R. P. 157 467.

Die für die Lederfärberei in Betracht kommenden Patente (alle von *Casella*[1]) schützen vor allem Verfahren, die den immerhin, besonders bei Anwendung größerer Mengen, ungünstigen Einfluß des Schwefelnatriums auf die tierischeHaut beheben sollen. Es gelangen auch hier, wie beim Färben von Wolle und Seide mit Schwefelfarbstoffen, Glukose und Tannin[2], andere Gerbstoffmaterialien, wie Catechu, Sumach, Guebraccho usw., zur Anwendung[3], ebenso statt der Glukose andere Aldehyde der Fettreihe, z. B. Formaldehyd[4], sowie auch Hyraldit[5] (S. 196). Man behandelt mit den Aldehyden das Leder vor, während die anderen Mittel der Flotte zugesetzt werden. Über Vereinigung des Vorbehandlungsfärbe- und Schmierprozesses siehe die Patentauszüge[6].

E. Leinen und Halbleinen.

Leinenstoffe jeder Art sind mit Schwefelfarbstoffen schwer durchfärbbar, zum Teil wegen ihrer Härte, zum Teil wegen der im Rohleinen stets noch enthaltenen Nebenstoffe, die das Färben erschweren[7]. Man erleichtert das Aufziehen und Durchfärben durch vorheriges zweimaliges Auskochen der Ware mit 10% Kalkmilch, Soda oder sonstigen Alkalien im Jigger bei 35°; dann wird nach 24stündigem Liegen trocken geseift. Für helle und lebhafte Nuancen muß vorher vorsichtig mit Chlorsoda (nicht Chlorkalk) mehrmals gebleicht werden; nur so erhält man eine rein weiße ungeschwächte Faser. Eine so vorbereitete Leinenfaser färbt sich dann ähnlich an wie Baumwolle und es gelten alle bei der letzteren beschriebenen Verfahren ebenso auch für Leinen, wenn auch die Färbeprozesse selbst durch längere Färbedauer, Färben im Unterflottenjigger (oder zum mindesten unter Sorgetragung, daß die Ware stets von Flotte bedeckt ist) usw. einige Modifikationen erfahren.

Leinen erfordert im allgemeinen weniger Farbstoff als die Baumwolle. Für bunt gewebte Leinenwaren färbt man die Garne und verwebt sie nachträglich, für Peluche u. dgl. verwendet man gefärbte Leinenketten; besonders Buchbinderleinen wird wegen der verlangten hohen Reibechtheit fast ausschließlich mit Schwefelfarbstoffen gefärbt.

Halbleinen besteht aus Leinen und sonstiger Pflanzenfaser für Zwecke der Weißwaren. Für die Schwefelfarbstoffärberei besonders wichtig sind die aus Leinen und tierischer Faser bestehenden Peluche, Samte usw., die ebenso gefärbt werden wie Halbseide bzw. Halbwolle; doch färbt man die Leinenkette, das Untergewebe dieser Stoffe, stets vorher, verwebt dann mit tierischer Faser und färbt diese nachträglich im fertigen Gewebe; die zur Verwendung gelan-

[1] Vgl. Chem.-Ztg. **1907**, 1281 (*Bad. Anilin- und Sodafabrik*).
[2] D. R. P. 159 691.
[3] D. R. P. 161 774.
[4] D. R. P. 161 775.
[5] D. R. P. 163 621.
[6] D. R. P. 158 136 und 162 278.
[7] Färber-Ztg. **1909**, 238.

genden Schwefelfarbstoffe müssen demnach dem sauren Überfärben standhalten. Zur Herstellung von Schürzen und Kleiderstoffen aus Leinen und Halbleinen werden als Grundierung fast ausschließlich (siehe Indigotöne) blaue Schwefelfarbstoffe verwendet, da sie allein die nötige Wasch-, Reib- und Lagerechtheit besitzen, besonders die letztere ist sehr wesentlich, da es sich bei diesen Waren zumeist um Stapelartikel handelt. Die Arbeiterkonfektionsartikel wurden früher nur mit Indigo gefärbt; seiner geringen Reibechtheit wegen kommen jetzt vor allem blaue Schwefelfarbstoffe, z. B. das Höchster Thiogenblau B, die Immedialblaumarken, Indone usw., zur Anwendung. Man färbt z. B. 50 k Leinengarn in 1000 l Flotte mit dem Ansatz:

2,8 kg	I.-Indogen GCL konz. und färbt weiter mit . .	1,7 kg
1,2 kg	Direktblau B	0,8 kg
7,5 kg	Schwefelnatrium	4,0 kg
3,0 kg	Soda	0,3 kg
5,0 kg	Glaubersalz	0,5 kg

auf gebogenen Stöcken 1 Stunde kochend, quetscht ab, verhängt, spült und trocknet. Oder man färbt mit einem Ansatz: 1 kg I.-Brillantgrün, 1 kg Schwefelnatrium, 5 kg Natronlauge, 0,5 kg Türkischrotöl, 150 l kochendes Wasser (auf Stückware), passiert 4mal, quetscht jedesmal kräftig ab, gibt dann erst 5 kg Kochsalz zu, geht noch zweimal durch und macht fertig. Beachtenswert ist bei diesen und bei den von allen anderen Farbenfabriken herausgegebenen Vorschriften das Färben in kochender Flotte und deren starke Alkalität gegenüber jenen für die leicht durchfärbbare Baumwollfaser.

F. Jute, Cocos, Ramie, Hanf, Holz und Stroh.

Jute.

Durch ihren Gehalt an Bastose statt der das Grundmaterial der anderen Pflanzenfasern bildenden Cellulose ist die Jute ein mit Schwefelfarbstoffen schwieriger färbbares Material; man färbt sie nur dann damit, wenn große Ansprüche an Echtheit gestellt werden; die Ausführung ist ähnlich, wie bei Leinen geschildert wurde.

Für helle Nuancen bleicht man sie zunächst mit Chlorsodalösung[1]; sonst färbt man sie in rohem Zustande nach vorhergegangenem Netzen mit Wasser, mit Katigenfarben jedoch ohne Salzzusatz und bei niederer Temperatur.

Ähnliches gilt von der Cocosfaser.

Ramie und Hanf.

Ramie verhält sich gegen Schwefelfarbstoffe wie die Leinenfaser, nur mit dem Unterschiede, daß sie in genügend reinem Zustande zum Färben kommt, so daß sie, um gutes Aufziehen und Durchfärben zu ermöglichen, nur im schwachen Sodabad vorgekocht zu werden braucht.

---

[1] Das von *A. Busch* ausgearbeitete Jutebleichverfahren findet sich ausführlich beschrieben in *Bottler:* Färbemethoden der Neuzeit, S. 279.

An gefärbten Hanf werden keine großen Echtheitsansprüche gestellt (Bindfaden); zuweilen wird Echtheit gegen Weiß verlangt; er wird mit Schwefelfarbstoffen gefärbt, wie Leinen oder Baumwolle.

Holz[1] und Stroh.

Holz wird z. B. mit Katigenfarbstoffen durch dreimaliges Aufstreichen oder 20 Minuten dauerndes Eintauchen in eine kochende Flotte von z. B. 20 g Katigengrün 2 B und 2 g Schwefelnatrium pro Liter gefärbt. Man spült dann ohne Essigsäurezusatz. Das Aufbürstverfahren, besonders wenn es öfters wiederholt wird, führt zu gleichmäßigeren Färbungen als das Tauchverfahren.

Holzbastgeflecht oder Stroh werden ebenso, kalt oder bei 40 bis 50°, z. B. mit 50 g Katigenschwarz TG und 30 g Schwefelnatrium tiefschwarz gefärbt. Man kann auch mit Metallsalzen nachbehandeln.

Strohgeflecht färbt sich mit anderen Farbstoffen häufig unregelmäßig, da die rauhe Innenseite tief, die glatte Oberfläche jedoch schwach angefärbt wird, obwohl es andererseits schwerer ist, sie rein weiß zu erhalten[2]. Zu letzterem Zweck färbt man z. B. mit 20 g I.-Schwarz, 10 bis 15 g Schwefelnatrium, 5 g Soda und 20 g calciniertem Glaubersalz, 15 bis 30 Minuten, spült, säuert ab, oder besser, behandelt mit Wasserstoffsuperoxyd nach, um den durch das Alkali der Flotte erzeugten gelben Ton zu zerstören, der auf den weißen Stellen haftet.

Kunstseide.

Kunstseide verhält sich wie Baumwolle, besitzt aber zu basischen Farbstoffen weit größere Affinität als diese. Bei Färbungen von Kunstseide mit Schwefelfarbstoffen sind die erzielten Echtheiten noch größer als bei Baumwolle. Die Bäder dürfen keinesfalls heißer als 60 bis 65° sein, da die Fäden sonst, besonders in der Wanne, leicht zerreißen. Allgemein färbt man helle Nuancen $^1/_2$ Stunde bei 30 bis 40°, mittlere $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde bei 50° und dunkle 1 Stunde bei 60°. Die Flotte soll kurz sein und das 20- bis 25fache Warengewicht nicht überschreiten. Man geht mit der vorher genetzten Ware ein, färbt, schleudert, spült und trocknet bei höchstens 50 bis 60°. Durch Zusatz von Monopolseife (4%) (allein oder für helle Nuancen auch mit 3 bis 5% Natriumphosphat, für mittlere und dunkle durch Zusatz von Glaubersalz oder Glaubersalz und Soda) erreicht man den der Kunstseide eigenen weichen Griff und gute Egalisierung[3]. Die besonders bei dunklen Nuancen nicht ausziehenden Bäder werden nach den üblichen Zusätzen weiter benützt; im übrigen gilt alles bei der Baumwolle Gesagte auch hier.

Die I.-Indone werden auch hier vorteilhaft unter der Flotte, die anderen I.-Farben aber auf geraden Stöcken gefärbt; verwendbar sind für licht-

[1] *F. Schultz:* Technol. der Färbe- und Vollendungsarbeiten, Hannover 1909, S. 45.

[2] F. P. 339 039; vgl. *H. P. Pearson:* Journ. Soc. Dyers a. Col. **1908**, 137.

[3] Siehe Österr. Wollen- u. Leinen-Ind. **28**, 218; Chem.-Ztg. **1908**, Rep. 216, über das unegale Anfärben der Kunstseide.

und waschechte, das saure Nachfärben aushaltende Nuancen: I.-Schwarz NG, NB, NF, NRF, Olive B, 3 G, Catechu O, G, R, Braun RR, Marron B konz., Schwarzbraun D konz., alle Direktblau- und Indonmarken usw.

Der Übelstand, daß die Kunstseide beim Färben in Apparaten leicht kompakte undurchlässige Klumpen bildet, läßt sich durch besondere Apparatkonstruktionen vermeiden. Die Ware befindet sich dabei zwischen federnden Siebböden in kreisender Flotte und wird beim Durchpressen der letzteren durch das Auseinanderweichen der Siebböden gelockert[1].

[1] D. R. P. 225 313.

Der Gewebedruck mit Schwefelfarbstoffen.[1]

Allgemeines. Einteilung.

Das Bedrucken von Geweben in Form von Mustern ist ein schon seit langer Zeit gehandhabtes örtliches Färbeverfahren. Diese Art des Färbens kann auf verschiedene Weise geschehen:

1. Man verändert das Gewebe an manchen Stellen durch Behandlung mit verschiedenen Substanzen, die die Aufnahme der Farbe an diesen Stellen verhindern. Man färbt dann das Gewebe im ganzen wie gewöhnlich; bei der Entfernung jener Substanzen erscheinen dann die darunter befindlichen Stellen ungefärbt (*Battick*, Reservageverfahren).

2. Man verändert das Gewebe an manchen Stellen, indem man diese mit einer Beize imprägniert, so daß beim folgenden Färben nur an diesen Stellen Bildung unlöslicher gefärbter Lacke erfolgt.

3. Man zerstört die Farbe eines gefärbten Gewebes an manchen Stellen, wodurch sich weiße Muster auf gefärbtem Grunde ergeben (Ätzverfahren); bunte Muster erhält man durch nachträgliches Beizen und Färben dieser weißen Stellen.

Diese drei Verfahren sind Färbeverfahren, die sich von den bekannten nur dadurch unterscheiden, daß man in der Wahl der Farbstoffe in Rücksicht auf ihre Ätzbarkeit, Reservierbarkeit usw. beschränkt ist; im übrigen färbt man in den bekannten Apparaten.

Der eigentliche Druckprozeß besteht jedoch darin, daß mittels einer Druckform eine Farblösung auf ein Gewebe übertragen wird. Die Zeichnung der Druckform kann erhaben oder vertieft sein. Man druckt demzufolge durch Eindrücken des Gewebes in die seichten mit Farbe erfüllten Vertiefungen der Druckformen bzw. man preßt die mit Farblösung bestrichenen erhabenen Stellen der Druckformen auf das Gewebe. Die verwendeten Farblösungen müssen, um ein Ausfließen zu verhindern, mit geeigneten Verdickungsmitteln in pastöse Form gebracht werden.

Ein bedrucktes Gewebe läßt sich in bezug auf den Grund allein oder auf die Muster allein nicht mehr verändern, im Gegensatz zu Unifärbungen, die bekanntlich durch wiederholte Passagen verstärkt oder durch geeignete Nachbehandlungsmethoden verändert werden können.

---

[1] Über Druckverfahren aller Zeiten siehe *Schwalbe:* Zeitschr. f. angew. Chemie **1906**, 81; ferner *E. Lauber (A. Sansone):* Pr. Handb. d. Zeugdrucks, II. Suppl.-Band, und *Axmacher:* Pr. Führer d. d. Zeugdruck, Hannover 1908.

Es ergeben sich demnach folgende Hauptabschnitte:

A. Die maschinellen Hilfsmittel.
B. Die Herstellung der Druckfarbe.
Ausführung der Druckverfahren:
C. Der direkte Baumwolldruck.
D. Der Ätzdruck.
E. Der Reservagedruck (*Battick*).
F. Verschiedene sonstige Druckartikel und Garndruck.
G. Leinen-, Jute-, Seidendruck.
Anhang: Erzeugung von Schwefelfarbstoffen auf der Faser.

A. Die maschinellen Hilfsmittel.

1. Der Handdruck.

Die älteste Methode des Bedruckens von Geweben bediente sich der sog. Handformen, das sind Holztafeln oder Blöcke, in die die Zeichnung in der Weise eingeschnitten ist, daß die Muster in erhöhter Form die herausgeschnittenen Vertiefungen überragen. Die hervorragenden Teile der Form werden mit der Druckfarbe bestrichen und durch Aufdrücken auf das Gewebe die Druckfarbe übertragen. Der Handdruck eignet sich für vielfarbige und breite Ware; er wird für den Druck mit Schwefelfarbstoffen wohl nur in beschränktem Maße für Garne und Trikotwaren verwendet.

2. Der Perrotinedruck (Fig. 24).

Er ist maschinell betriebener Handdruck, d. h. das Gewebe wird ruckweise unter 3 oder 6 in demselben Takt aufdruckenden und zurückweichenden Druckmodeln durchgezogen (in der Figur mit *1* bis *6* bezeichnet). Während des Zurückweichens der Druckformen werden diese an ihrer erhabenen Zeichnung durch ein vorgleitendes Chassis mit Druckfarbe bestrichen, so daß sie nach Zurückgehen des Chassis wieder druckfähig sind. Inzwischen ist das Gewebe wieder um ein entsprechendes Stück vorgezogen worden, so daß bei der nunmehr abwärts gegen den Tisch erfolgenden Bewegung der Druckform eine neue Stelle bedruckt wird. Hand- und Perrotinedruck arbeiten mit erhabenen Mustern und sind deshalb gegen den Walzendruck insofern im Vorteil, als ein Beschmutzen der Ware ausgeschlossen ist. Der Perrotinedruck arbeitet zwar schneller und exakter als der Handdruck, doch ist die Zahl der Farben beschränkt, da sich die Drucker nur in gewisser Anzahl anbringen lassen.

3. Der Walzendruck (Fig 25).

Für den Baumwolldruck kommt vor allem diese Druckart als die wichtigste in Betracht. Der Druck auf Gewebe mittels einer Walze, die die Zeichnung vertieft unter einem glatten Rand enthält, hat Ähnlichkeit mit der Vervielfältigungsart einer Radierung oder eines Kupferstiches. Die radierte Platte, die die Zeichnung tiefgeätzt enthält, wird mit der Druckfarbe eingerieben und sorgfältig wieder abgewischt, so daß die Farbe nur in den Ver-

tiefungen zurückbleibt, die Lichter (die erhabenen Stellen) demnach völlig frei von Farbe sind. Auf diese Platte wird das angefeuchtete Papier gelegt; bei dem nun folgenden starken Druck wird das Papier in die Vertiefungen der Platte eingedrückt und so an diesen Stellen mit der Druckfarbe versehen. Es ist offenbar, daß jede Spur von Farbe, die auf den Lichtern etwa zurückblieb, sich auf den weißen Stellen des Papiers abdruckt, daß also zur Erzielung tadelloser Drucke die völlige Reinigung der erhabenen Stellen der Platte von Farbe erste Bedingung ist. Genau ebenso vollzieht sich der Gewebedruck: Gravierte Bronzewalzen, in derselben Zahl als Farben gedruckt werden sollen (die Maschine in Fig. 25 ist für 10 Farben eingerichtet, besitzt demnach auch 10 Druckwalzen) sind an der Peripherie eines großen, nur in vertikaler Richtung verschiebbaren Zylinders angebracht und lassen sich durch geeignete Vorrichtungen gegen diesen „Presseurzylinder“ als Widerlager anpressen.

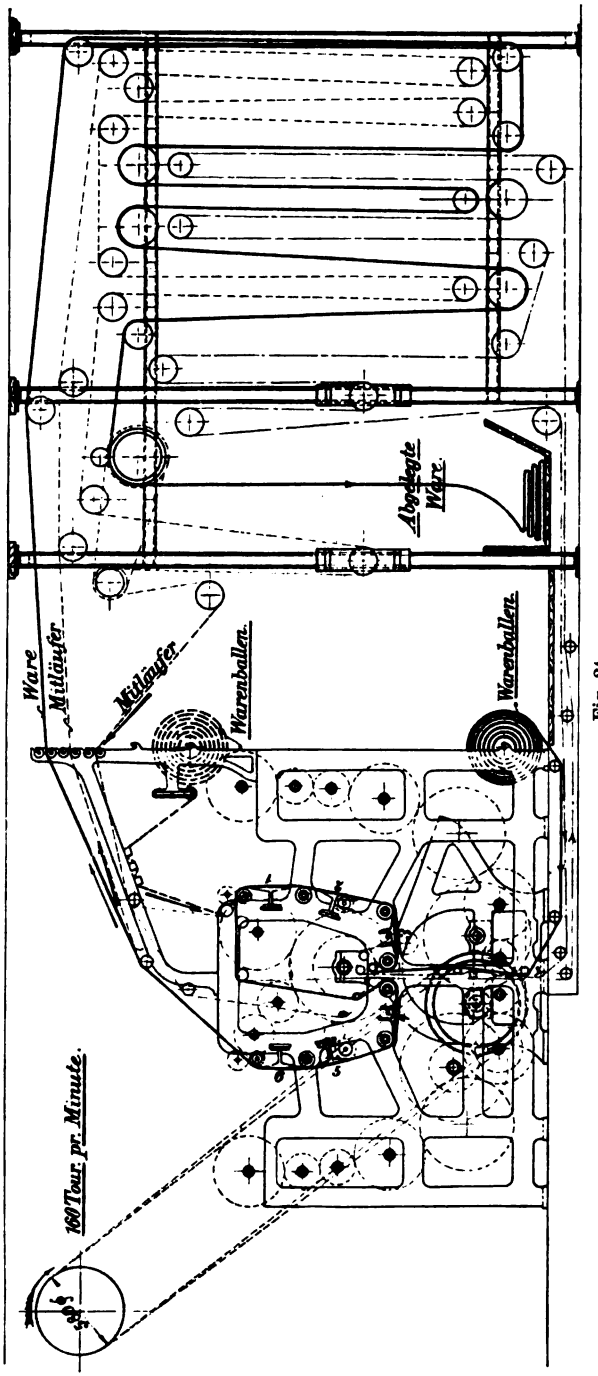


Fig. 24.

Zwischen Druckwalzen und Presseur (letzterer ist zur Erzeugung einer gewissen Elastizität mit Woll- oder Leinenstoff straff bespannt) läuft zunächst auf dem Presseur das Drucktuch (— — — —), darüber zu dessen Schonung der Mitläufer (— · · — · · —), ein Streifen ohne Ende aus Baumwollzeug, und auf diesem die Ware (– – ——). Jede Druckwalze wird entweder durch Gelenkhebel oder mittels federnder Stahlscheiben gegen den Presseur gedrückt und trägt einen Farbentrog nebst einer Farbenübertragungswalze; der Farbüberschuß wird mittels einer Rackel, das ist ein stählernes messerartiges Instrument von der Länge der Druckwalzen, abgestrichen. Eine auf der anderen Seite befindliche

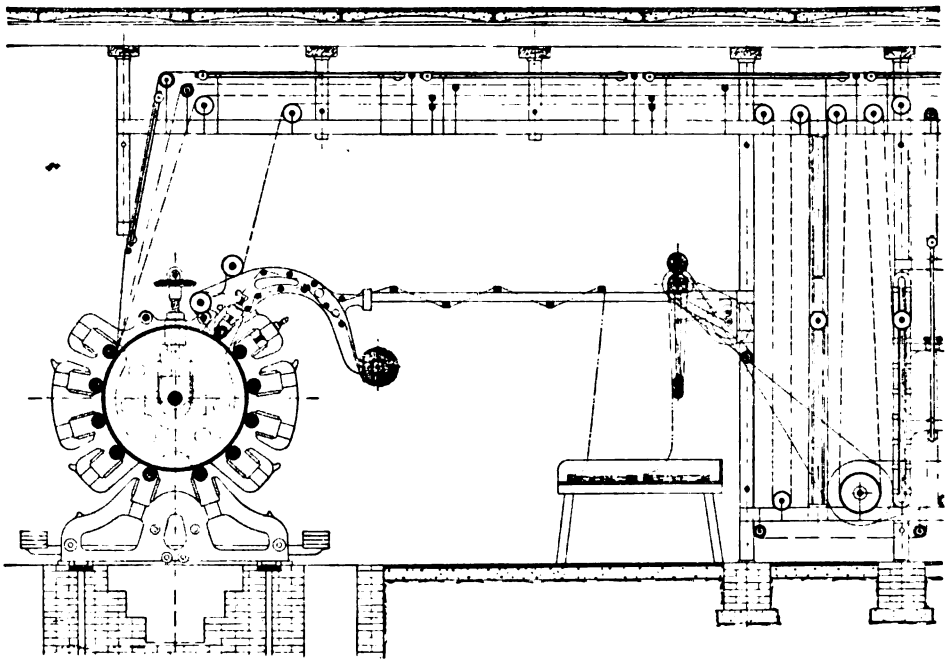


Fig. 25.

Gegenrackel sorgt nach dem Druck für Zurückhaltung von Gewebefasern, so daß solche nicht in die Farbe gelangen können. Die bedruckte Ware verläßt die Druckmaschine und geht (nach der Pfeilrichtung in der Figur) in den Trockenstuhl, wo sie auf dem langen Wege, den sie zurückzulegen hat, getrocknet wird.

Die Walzen werden wohl am häufigsten nach dem Ätzverfahren graviert: Man überzieht sie mit einem säuredichten Lack, ritzt die Zeichnung bis auf das Metall ein und ätzt mit verdünnter Salpetersäure die bloßliegenden Teile der Bronze heraus[1]. Dann wird der Lack abgelöst, und man verbessert

[1] Neuerdings wird von Dr. *Merten*, Mühlhausen ein verbessertes, von *Rolff* erfundenes Verfahren zur photographischen Übertragung der Zeichnung auf die Druckwalzen verwendet.

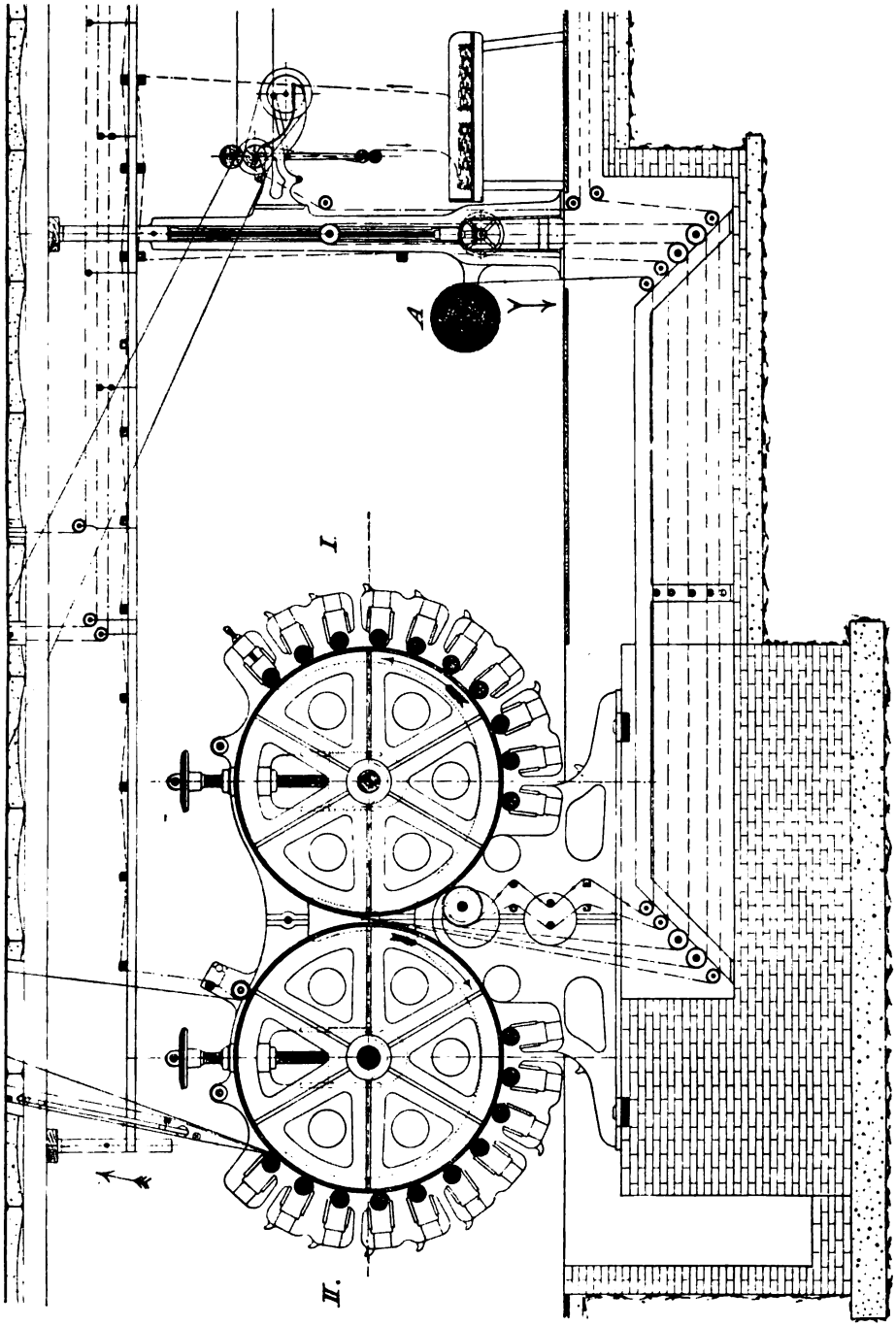


Fig. 28.

mit der kalten Nadel allenfalls noch vorhandene Ungleichheiten[1]. Über die Regelung des gleichmäßigen Ganges der einzelnen Apparatbestandteile durch die Rapporträder (zur Erzielung des genauen Aufeinanderpassens der bedruckten Teile) muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden[2]. Unregelmäßigkeiten während des Druckes rühren zumeist von den Rackeln her, da ein kleiner Fremdkörper genügt, um die Abstreifer einen Augenblick zu heben, so daß ein Querstreifen unabgestreifter Farbe entsteht, der sich natürlich mit abdruckt; bleibt der Fremdkörper liegen, so entstehen Längsstreifen. Es empfiehlt sich daher, die Druckfarbe vor dem Gebrauch durch Schleudern in einer geeigneten Zentrifuge von Fremdkörpern zu befreien[3]; man verwendet auch zwischen Presseur und Druckwalzen eingeschaltete Weichwalzen, die die Farbe zunächst aufnehmen[4], und andere Vorrichtungen.

Von anderen Druckmaschinen kommt noch die Duplexdruckmaschine (Fig. 26) in Betracht, mit deren Hilfe es möglich ist, Gewebe auf beiden Seiten mit den gleichen sich beiderseitig deckenden Farben zu bedrucken. Sie besteht, wie aus der Figur ersichtlich, aus zwei Druckmaschinen *I* und *II* z. B. für je 10 Farben. Das vom Warenhalter *A* sich abwickelnde Gewebe wird in *I* auf der einen Seite bedruckt und gelangt (in Pfeilrichtung) in *II*, wo es auf der anderen Seite bedruckt wird; von hier geht es in die Trockenmansarde.

Eine einfarbige Walzendruckmaschine druckt nach *v. Georgievics* täglich 180 Stück à 60 m, eine 12farbige Maschine jedoch nur 40 Stück, also weniger als den vierten Teil, da das genaue Rapportieren der einzelnen Druckwalzen vor allem bei Inbetriebsetzung viel Zeit absorbiert.

Die Garndruckmaschinen

für Garn im Strang und im Faden bestehen im Prinzip aus einem Walzenpaar, den Dessinwalzen, die entweder horizontal oder vertikal gerieft sind. Die Erhöhungen nehmen die Farbe auf und geben sie an die Fäden des Garnes, das die Walzen zwischen sich durchziehen, ab. Es gibt Maschinen für feineren (Perl) und für gröberen Druck, auch für mehrfarbige Dessins. Ähnliche Prinzipien liegen auch den z. B. von der Firma *Gebr. Donath* in Chemnitz gebauten Kettendruckmaschinen zugrunde. Diese Maschinen geben schmale Querstreifen, für mehrfarbige Muster druckt man mit Handdruck. Einem Verzerren der Kette während des Druckes wird durch loses Einweben von Schußfäden im Abstand von etwa 0,5 m vorgebeugt; diese Fäden werden während des Verwebens wieder entfernt.

Strumpfdruckmaschinen tragen, wie die für Garn, ein Walzenpaar, auf deren Umfang die Zeichnung reliefartig als Streifen oder Figuren ausgeführt ist. Die Strümpfe werden auf flache Kartons aufgezogen und zwischen den Walzen durchgeführt durch Abdecken der Fersen und Fußspitzen lassen sich andere Effekte erzielen.

---

[1] Andere Verfahren siehe *G. v. Georgievics:* Gespinstfasern usw., Leipzig u. Wien 1908.

[2] *W. Elbers:* Bedienung der Arbeitsmasch. zur Herst. bedruckter Baumwolle, Braunschweig 1909.

[3] D. R. P. 214 995.

[4] D. R. P. 196 421.

Der Dämpfer (vgl. S. 284).

Das Dämpfen der bedruckten Gewebe erfolgt im Mather Platt und ähnlichen Dampfkammern entweder sofort nach dem Trocknen oder nach Liegen über Nacht; man dämpft mit trockenem möglichst luftfreien Dampf (S. 349).

Zum Schluß wird die bedruckte Ware gewaschen, zuweilen oxydativ nachbehandelt und geseift. Das Waschen geschieht, um die Verdickung der Farbe zu entfernen, je nach deren Löslichkeit in Breitwaschmaschinen oder strangförmig in einer Rundkufe mit Haspelvorrichtung. Das Seifen wird vor allem zur Reinigung der unbedruckten weißen Stellen der Ware vorgenommen. Man seift meistens im Strang.

B. Die Druckfarbe und ihre Herstellung.

Die Druckfarbe besteht aus einer pastösen Suspension, in der sich der Schwefelfarbstoff in fein verteiltem Zustand vorfindet; daneben enthält sie verschiedene Zusätze, die dazu dienen, den Schwefelfarbstoff zu entwickeln und schließlich sind ihr Verdickungsmittel beigefügt, die ihre Konsistenz bedingen und das zunächst nur mechanisch erfolgende Anhaften der Schwefelfarbstoffleukoverbindung an der Faser bewerkstelligen. Die Druckfarbe unterscheidet sich demnach wesentlich von der Flotte, die nur den Schwefelfarbstoff, sein Lösungsmittel und anorganische Salze in dünner wässeriger Lösung enthält.

Alle Zusatzmittel zur Druckfarbe müssen die Bedingungen erfüllen, daß sie sich gegenseitig nur in gewünschtem Sinne beeinflussen und daß sie beim schließlichen Spülen leicht und ohne Hinterlassung eines Rückstandes abwaschbar sind. Wir unterscheiden demnach 1. mechanisch wirksame, 2. chemisch wirksame Zusätze zur Druckfarbe.

1. Mechanisch wirksame Zusätze (Verdickungsmittel)[1].

Die Verwendung von Kleister zum Aufdrucken von Farben auf Gewebe wurde schon 1857 von *Kuhlmann* vorgeschlagen. Er druckte die Farben mit verdünntem Kleister auf und zog die Gewebe nach dem Trocknen durch Kalk oder Barytwasser; die unlöslichen Stärke-, Kalk- bzw. Barytverbindungen hielten den Farbstoff an der Faser fest. Am geeignetsten ist für Druckfarbenverdickungen der Stärkekleister, den man aus Weizenmehl gewinnt, nicht nur wegen seines großen Verdickungsvermögens, sondern auch wegen der Leichtigkeit, mit der er die Faser durchdringt. Je haltbarer der Kleister ist (es tritt leicht Milchsäuregärung ein) und je weniger Rückstand er enthält (Sand, Kleie usw.), desto verwendbarer ist die Stärke. Die Reisstärke wird aus dem Grunde, weil sie stets sandfrei ist, der Weizenstärke zuweilen vorgezogen. Maisstärke besitzt zwar ein größeres Verdickungsvermögen als Weizenstärke, ist jedoch weniger haltbar. Mehl und Kartoffel-

[1] Vgl. *Ed. Justin-Müller:* Chem.-Ztg. **1910**, 598.

stärke sind für Druckzwecke ungeeignet. Durch Verwendung von Stärke, die vorher in der Menge von 40 Teilen mit 60 Teilen Wasser und 10 Teilen Natronlauge von 40° Bé bis zu klarer Lösung gekocht wurde, erzielt man bedeutend intensivere schönere und billigere Drucke[1].

Dextrin, Britischgummi (dieses besonders häufig für Schwefelfarbstoffe in Verwendung), Leiogomme, Gommelin, Lychow sind Umwandlungsprodukte der Stärke; sie entstehen aus ihr durch bloßes Erhitzen oder durch Erhitzen mit verdünnten Säuren; sie besitzen zwar kein so großes Verdickungsvermögen wie die Weizenstärke, machen die Druckfarbe aber geschmeidiger. Besonders die dunkelgebrannten Stärken (teilweise Umwandlungsprodukte in lösliches Dextrin) sind ihrer Alkalibeständigkeit wegen für den Druck mit Schwefelfarbstoffen sehr geeignet; sie dürfen jedoch nicht über 4% Wasser enthalten und müssen rückstandfrei sein.

Auch die Pflanzengummi, besonders arabisches Gummi, Tragant, Senegalgummi (letzteres vor allem für helle Schwefelfarbstoffnuancen) und ihre Ersatzprodukte Krystall-, Platten-, Industrie-, Trockengummi finden als Verdickungsmittel in der Schwefelfarbstoffdruckerei häufig Verwendung; Leim und Gelatine werden dagegen mehr in der Färberei gebraucht. Man erhält z. B. Tragantschleim durch Übergießen von 60 g Tragant mit 1 l kochendem Wasser; nach 24stündigem Stehen kocht man im geschlossenen Gefäß bis zur Homogenität.

Eine neutrale Verdickung (speziell für Schwefelfarbstoffe in Verwendung) erhält man durch Kochen von 100 bis 120 Teilen Weizenstärke mit 300 Teilen Britischgummi und 580 Teilen Wasser. Eine alkalische Verdickung für Stückware erhält man durch Anteigen von 50 Teilen Weizenstärke mit 260 Teilen Wasser und Verkochen mit 95 Teilen Britischgummi, 35 Teilen Kochsalz und 560 Teilen Natronlauge von 40° Bé.

Für gewöhnliche, nicht eigens für den Druck hergerichtete Schwefelfarbstoffe wird eine Reduktionspaste (S. 352) verwendet, sie besteht z. B. aus: 400 Teilen Glycerin von 28° Bé, 250 Teilen Kochsalzlösung von 24° Bé, 50 Teilen Natronlauge von 40° Bé und 300 Teilen Hydrosulfit konz. als Pulver; die haltbare Paste muß vor dem Gebrauch gerührt werden.

Häufig setzt man der Druckpaste zur Erhöhung der Hygroskopizität[2] Glycerin zu; ein nicht klebendes Zusatzmittel neutraler Natur ist ferner Kaolin (ferner Chinaclay), das als fester weißer Pigmentkörper der Druckfarbe zugesetzt wird, um während des Dämpf- und Entwicklungsprozesses das Bluten der Schwefelfarbstoffe zu verhindern. Zuweilen werden auch Fette und Öle zugesetzt, die die Faser aufnahmefähiger machen.

2. Die chemisch wirksamen Zusätze.

Der Vorgang, der sich während des Druckens mit Schwefelfarbstoffen abspielt, ist ein anderer als beim Färben mit der normalen Farbflotte: in dieser werden die Schwefelfarbstoffe unter dem Einfluß des Schwefelnatriums

[1] E. P. 8142/08; vgl. A. P. 992270.

[2] Über Ölzusatz siehe *K. Wander:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **6**, 367.

reduziert, gehen als Leukoverbindungen auf die Faser und werden durch Luft- oder andere Oxydation als Farbstoffe fixiert. Die Schwefelfarbstoffe des Handels sind nun sämtlich Farbsäuren; würde man sie in diesem Zustande unter Anwendung von Verdickungsmitteln auf die Faser bringen, so würden sie bei der folgenden Wäsche samt dem Verdickungsmittel glatt wieder abgewaschen werden. Man muß demnach der Druckfarbe Reduktionsmittel zusetzen und nach dem Drucken durch Wärmezufuhr die Reduktion und dadurch die Imprägnierung der Faser mit der Schwefelfarbstoffleukoverbindung herbeiführen. Die fertigen Drucke werden demgemäß gedämpft, und zwar mit möglichst luftfreiem Dampf, da sonst natürlich die Reduktionswirkung der zugesetzten Agentien zum Teil paralysiert würde. Nunmehr kann gewaschen und oxydativ gedämpft bzw. mit anderen Oxydationsmitteln entwickelt werden; man kann in manchen Fällen nach der Reduktionsdämpfe auch den Luftinjektor öffnen und oxydativ dämpfen.

Als Reduktionsmittel für den Zusatz zur Druckfarbe käme natürlich in erster Linie Schwefelnatrium in Betracht; doch kann man dieses wichtigste Agens der Schwefelfarbstofffärberei hier nicht verwenden, da die Bronze- (Kupfer-) Druckwalzen durch den zerstörenden Einfluß des Schwefelnatriums in kurzer Zeit unbrauchbar würden. Zahlreiche patentierte Verfahren für Schwefelfarbstoffdruckerei bezwecken aus diesem Grunde, entweder das Schwefelnatrium durch geeignete Zusätze unschädlich zu machen oder es ganz zu ersetzen. Mit mehr oder minder großem Erfolg ist es denn auch tatsächlich gelungen, unter Beibehaltung der Bronzedruckwalzen die Schwefelfarbstoffe im Baumwolldruck ebenso leicht verwenden zu können wie andere Farbstoffe. Ehe die unten zu besprechenden Verfahren noch bekannt waren, wurde allerdings versucht, die Bronzewalzen durch solche aus Nickel zu ersetzen[1]; doch scheint es nicht, als ob es gelungen wäre, die ersteren dadurch zu verdrängen.

Trotz der scheinbaren Unentbehrlichkeit des Schwefelnatriums als wirksamstes die Schwefelfarbstoffe lösendes und reduzierendes Agens gelang es, wie erwähnt, andere Reduktionsmittel aufzufinden, die es in seinen lösenden und das Aufziehen befördernden Eigenschaften ersetzen, ohne die Bronzewalzen zu schädigen. Man muß übrigens diese hier in Betracht kommenden Verfahren von jenen unterscheiden, bei denen dieselben Mittel nur ausnahmsweise dann zur Verwendung gelangen, wenn der Farbstoff in Schwefelnatrium unlöslich oder in dieser Lösung nicht färbbar ist. Die beiden Echtschwarzfarbstoffe B und C[2] werden unter Zusatz von Glukose gedruckt[3], da sie in Schwefelnatriumlösung die Faser nicht anfärben würden; in manchen Fällen ist überhaupt kein Zusatz nötig, weil sich die betreffenden Farbstoffe schon in Soda lösen, aus dieser Lösung ohne Schwefelnatriumzusatz färben und so auch gedruckt werden können[4].

---

[1] E. P. 21 272/01; vgl. *R. Fischer:* Chem. Centralbl. **1902**, I, 1283.
[2] D. R. P. 84 948.
[3] D. R. P. 84 989 und 85 328.
[4] Die niedrig verschmolzenen Azofarbstoffe des E. P. 6078/03.

Die Schwefelnatriumersatzmittel können ihre Wirksamkeit nur dann voll entfalten, wenn die Schwefelfarbstoffe möglichst frei von anorganischen Stoffen, z. B. Polysulfiden, Thiosulfat usw., zur Verwendung kommen. „Schwefelfarbstoffe für Druck" werden demnach in eigens gereinigtem Zustande in den Handel gebracht (siehe Reinigung, S. 252). Man teigt sie entweder als Farbsäuren in höchst konzentrierter Form an oder löst sie um und bringt sie als polysulfidfreie Leukoverbindungen zum Versand. Als reduzierendes Schwefelnatriumersatzmittel wird z. B. der Traubenzucker (Glukose) verwendet; er wird durch Verzuckerung von Stärke erhalten und wirkt in ätzalkalischer Lösung als starkes Reduktionsmittel. Die Glukose wird demnach mit alkalischer Verdickung angewendet[1] oder man setzt sie mit Sulfiten und Soda der neutralen Verdickung zu[2]. Eine ähnliche Wirkung wie Glukose und Sulfit (oder statt dessen Zinkstaub und Lauge[3]) übt während des luftfreien Dämpfprozesses auch Dextrin und Lauge aus; man braucht demnach nur polysulfidfreien Schwefelfarbstoff mit Dextrin als Verdickungsmittel in stark alkalischer sulfithaltiger Lösung aufzudrucken[4]. Intensive Drucke lassen sich auch erhalten, wenn man die Ware mit Dextrin oder Glukose vorbehandelt.

Um das Schwefelnatrium als Lösungsmittel zu vermeiden, wurde ferner mit Erfolg versucht, sozusagen seine Bestandteile auf die Faser zu drucken, die erst während des Dämpfprozesses Schwefelnatrium bilden: Man setzt der den reinen Schwefelfarbstoff enthaltenden Druckpaste Ätznatron und feinverteilten Schwefel zu (letzteren nur, wenn der Farbstoff nicht von vornherein genügende Mengen freien Schwefels enthält). Ätznatron und Schwefel wirken zwar schon in der Kälte[5] unter Schwefelnatrium- bzw. Polysulfidbildung aufeinander ein, doch verläuft die Bildung bei niederer Temperatur langsam und nur spurenweise, so daß eine kalte ätz- oder sodaalkalische, Schwefel enthaltende Druckpaste Kupferwalzen nicht angreift; während des Dämpfens bildet sich Schwefelnatrium, das den Farbstoff auf der Faser fixiert[6]. Eine solche Paste wird z. B. wie folgt hergestellt. 10,0 Auronalschwarz B für den Druck gereinigt, 2,5 präzipitierter Schwefel, 15,0 Kaliumcarbonat, 50 Tragantschleim 1 : 20, 10,0 Gummilösung 1 : 1 und 12,5 Wasser; dann wird aufgedruckt und nach dem Trocknen $^1/_2$ Stunde bei maximal $^1/_4$ Atm. gedämpft.

Zur Behebung des schädlichen Schwefelnatriumeinflusses kommen auch die Sulfite und Bisulfite der Alkalien oder schweflige Säure selbst zur Anwendung[7]. Dem Verfahren liegt dasselbe Prinzip zugrunde, das schon *Vidal* und die *Soc. St. Denis* benutzten, um die Cachous und die ersten

[1] E. P. 11 042/00.
[2] F. P. 301 419.
[3] E. P. 19 670/00.
[4] E. P. 17 193/01.
[5] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1903**, 36.
[6] D. R. P. 184 200; vgl. F. P. 317 507, sowie die ähnlichen Patente D. R. P. 148 964 und Zusatz und F. P. 319 504.
[7] Anmeldung **F.** 15948; vgl. E. P. 10527/07 = Anmeldung **F.** 22803, ferner **A.** 7506.

Vidalfarbstoffe in druckfähige Form zu bringen[1] (siehe Reinigung, S. 252). Oder man setzt der Druckpaste Xanthogenate oder Thiocarbonate mit oder ohne Sulfiten zu[2] oder direkt die Xanthogensäureester der Stärke selbst[3], die speziell für den Druck vorher durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd von den die Walzen schwärzenden Verunreinigungen befreit werden. Diese Ester (es braucht nur ein Teil der Stärke verestert zu sein) besitzen die Eigenschaft, Schwefelfarbstoffe zu lösen und sie, ohne die Walzen anzugreifen, auf der Faser chemisch zu fixieren, chemisch deshalb, weil die Ester nachher völlig abwaschbar sind, ohne daß die Intensität der aufgedruckten Schwefelfarbstoffe sich verringert (Gegensatz zur mechanischen Fixierung von Farbstoffen mittels Viscose).

Schließlich sind auch die beständigen Verbindungen des Schwefelnatriums mit Formaldehyd[4] oder Mischungen von Hydrosulfit mit Glycerin[5] geeignet, beim Baumwolldruck mit Schwefelfarbstoffen das Schwefelnatrium zu ersetzen, da sie während des Dämpfens in Schwefelnatrium und Formaldehyd gespalten werden[6]. Die große Menge des zur Anwendung gelangenden Formaldehyds soll zwar nicht störend wirken, doch dürfte das Verfahren immerhin etwas teuer sein; es scheint demnach, als würde einer anderen Methode, die ebenfalls Formaldehyd oder eine seiner Verbindungen verwendet, größere Bedeutung zukommen[7]. Man braucht nach diesem Verfahren nur die Hälfte des Farbstoffgewichtes an Formaldehyd (I.-Indon sogar nur $^1/_5$), weil dabei ein weiteres eigenartiges Verfahren angewendet wird, demzufolge es gelingt, die Schwefelfarbstoffe mit wesentlich geringeren Schwefelnatriummengen in Lösung zu bringen, als dies sonst möglich ist[8]. Es wurde nämlich gefunden, daß durch Erwärmen eines Schwefelfarbstoffes mit einer konzentrierten Schwefelnatriumlösung bei richtiger Wahl der Mengenverhältnisse eine Lösung entsteht, die kein freies Schwefelnatrium mehr enthält (Heparreaktion) und daher an sich schon die Druckwalzen nicht angreift. Besonders intensive Drucke werden mit dieser Lösung jedoch erzielt, wenn man (natürlich unter Zusatz geeigneter Verdickungsmittel) der möglichst wasserarmen, allenfalls alkohol- oder glycerinhaltigen[9] Druckfarbe Formaldehyd als solchen oder in Form seiner Verbindung mit Hydrosulfiten zusetzt[7]. Eine solche Paste hat dann z. B. folgende Zusammensetzung: 10 Teile I.-Indon, 15 Teile krystallisiertes Schwefelnatrium, 3 Teile Natriumsulfit, 2 Teile Hydrosulfit NF konz. und 68 Teile Verdickung. Das Wesentliche an dem Verfahren ist jedenfalls die Vorbehandlung des Farbstoffes mit Schwefelnatrium, da festgestellt wurde, daß die geringen Formaldehydmengen nicht zur Erzielung des beabsichtigten Effektes genügen.

---

[1] D. R. P. 88 392, 91 720, 94 501; vgl. E. P. 10 527/1907 und Anmeldung C. 9326.
[2] E. P. 16 897/02 = Anmeldung F. 15 897.
[3] D. R. P. 217 237; vgl. F. P. 370 505. — *L. Gessner:* Diss. Darmstadt 1910.
[4] D. R. P. 164 506 (S. 193).
[5] D. R. P. 141 450.
[6] D. R. P. 168 598.
[7] D. R. P. 217 587.
[8] D. R. P. 193 349.
[9] D. R. P. 216 900.

Ausführung der Druckverfahren.

C. Der direkte Baumwolldruck.

Die Schwefelfarbstoffe für Druck werden von den Farbenfabriken als solche geliefert und kommen unter den Bezeichnungen „extra" oder „doppelt stark für Druck" in den Handel. Sie sind, wie erwähnt, frei von Schwefel und Polysulfiden und enthalten zum Teil schon die nötigen Zusätze, so daß sie der Drucker ohne weitere Vorbereitung verwenden kann. Aber auch die nicht besonders bezeichneten Schwefelfarbstoffe sind für den Druck mit Kupferwalzen brauchbar, wenn sie entsprechend gereinigt und mit Reduktionspaste (S. 348) aufgedruckt werden.

Die Ware wird, wenn sie gerauht oder besonders dick ist, vor dem Drucken mit Glukose- oder Dextrinlösung präpariert, um die Fixierung beim Dämpfen zu begünstigen. Es gilt als Regel, daß man die hellen Farben zuerst druckt und mit den dunkleren, deren eventuelles Auslaufen besonders deutliche Spuren hinterläßt, nachsetzt. Die Zusammensetzung einer Paste mit Schwefelfarbstoffen „für Druck" ist beispielsweise folgende: 20 bis 60 Teile Farbstoff werden mit 40 bis 60 Teilen Glycerin angeteigt, mit 40 bis 100 Teilen Traubenzucker und 20 bis 40 Teilen Hyraldit C extra, 1 : 1 in Wasser gelöst, versetzt; dazu 60 bis 100 Teile Natronlauge von 40° Bé und 10 bis 30 Teile calcinierte Soda gegeben und das Ganze mit 360 bis 310 Teilen Wasser 10 Minuten auf 60° erwärmt; nach Lösung wird mit 500 bis 450 Teilen neutraler Verdickung verrührt. (Wenn kein Hyraldit verwendet wird, muß die Glukosemenge auf 50 bis 120 Teile erhöht werden; manche Indon- [R] und Schwarzmarken [Carbon B] werden jedoch besser mit Hyraldit gedruckt.)

Für gewöhnliche I.-Farben teigt man 50 bis 100 Teile Farbstoff mit 40 bis 60 Teilen Glycerin und 40 bis 80 Teilen Natronlauge von 40° Bé an und fügt hinzu: 40 bis 60 Teile Kaolin, 1 : 1 mit Wasser angeteigt, 50 bis 60 Teile Reduktionpaste (S. 348); dazu kommen schließlich 400 bis 500 Teile alkalische und 360 bis 100 Teile Britischgummiverdickung (30proz.).

Die Ware wird in der Trockenmansarde nicht zu heiß getrocknet und gelangt möglichst noch am selben Tag zum Dämpfen. Man dämpft bei einer Passage von 4 bis 5 Minuten (bei schwach alkalischen Druckfarben oder dicken Stoffen entsprechend länger) im Mather Platt möglichst luftfrei. Die bedruckte und gedämpfte Ware wird dann breit in einem schwach salzsauren Bade (5 ccm pro Liter) gewaschen und schließlich kalt gespült, geseift und getrocknet. Das Weiß kann allenfalls durch schwaches Chloren verbessert werden. Über ein Färbe- bzw. Druckverfahren unter Verwendung tierischer Kolloide siehe S. 357.

Ausführung von Mercerisations- oder Créponeffekten.

Man druckt die verdickte Farbe auf und passiert dann nach gelindem Dämpfen ein Bad von kalter Natronlauge von 35° Bé. Dadurch erzielt man die Wirkung, daß die unbedruckten Stellen durch Mercerisation zum Ein-

schrumpfen gebracht werden, während die farbigen Muster glatt bleiben, da die Farbe der Lauge das Eindringen nicht gestattet. Es gibt auch andere Verfahren, deren Beschreibung hier zu weit führen würde; jedenfalls ist zu beachten, daß die Druckfarbe selbst nicht zu stark alkalisch gehalten werden darf, da sonst auch die Druckstellen mercerisiert werden.

Der umgekehrte Weg, das Ton-in-Ton-Drucken ist ein Reservageverfahren, wird jedoch des Zusammenhangs wegen hier mit angeführt. Man druckt Natronlauge auf ungefärbten Stoff. Die Baumwolle wird an diesen dadurch mercerisierten Stellen für Farbstoffe wesentlich empfänglicher, so daß beim folgenden Färben mit Schwefelfarbstoffen dunkle Muster auf hellem, jedoch gleichgefärbtem Grunde erscheinen. Die Laugendruckpaste, z. B.: 150 bis 200 Teile gebrannte Stärke, 250 bis 200 Teile Wasser, 600 Teile Natronlauge von 40° Bé, wird aufgedruckt, und man färbt dann bei 35° ohne vorherige Wäsche; bei dieser Temperatur kommen die Effekte am besten heraus.

D. Ätzdruck.[1]

1. Weißätze.

Man kann auf gefärbtem Grund dadurch weiße Muster erzeugen, daß man Substanzen aufdruckt, die geeignet sind, die Farbe an diesen Stellen zu zerstören. Für das Ätzen der äußerst widerstandsfähigen Schwefelfarbstoffe[2] kannte man ursprünglich keine Substanz, die nicht auch gleichzeitig die Faser zerstört hätte. Man unterscheidet in anderen Farbstoffklassen reduzierende und oxydierende Ätzen; erstere kommen für Schwefelfarbstoffe nicht in Frage, da diese sich auf der Faser wohl reduzieren, aber in diesem Zustande nicht abziehen lassen.

Ein leicht ätzbarer Schwefelfarbstoff, der sich in dieser Hinsicht verhält wie Indigo, demnach mit Chromat und Chlorat alkalisch geätzt werden kann, ist z. B. das Melanogenblau; es wird deshalb auch zum Grundieren von Indigo benützt.

Unter den vielen[3] zum Ätzen von Schwefelfarbstoffen vorgeschlagenen Mitteln bieten die chlorsauren Salze mit oder ohne Zusatz anderer Oxydationsmittel — also z. B. chlorsaure Tonerde oder Magnesia[4] oder die Eisen- und Chromverbindungen, die grünliche bzw. gelbliche Ätzmuster erzeugen — die meisten Vorteile. Die Schwefelfarbstoffe lassen sich mit diesen Chloratsalzen in nicht zu dunklen Färbungen tatsächlich oxydativ von der Faser entfernen; aber wirklich weiße Ätzeffekte werden wegen der gleichzeitigen Entstehung färbender Oxydationsprodukte nicht immer erreicht. Außerdem wirken die Chlor- und Chloroxydgase, die sich beim Dämpfen der Ware bilden,

[1] *F. Erban:* Chem.-Ztg. **1910**, 596.

[2] Eine Anwendung dieser Beständigkeit der Schwefelfarbstoffe gegen Ätzmittel siehe D. R. P. 208 998.

[3] Über die *Battegai-Heilmann-Cassella*sche Ätzmethode mit Hydrosulfit-Glycerin siehe Chem.-Ztg. **1907**, Rep. 56.

[4] E. P. 16 170/01; vgl. *W. Elbers:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **3**, 99.

nachteilig auf den Farbton der nicht geätzten Stellen und auf die an und für sich chlorempfindliche Faser[1]; man läuft stets Gefahr, daß die Faser durch Bildung von Oxycellulose sehr geschwächt wird. Immerhin lassen sich fast alle Schwefelfarbstoffe, wenigstens in hellen Färbungen, weiß ätzen[2], z. B. alle I.-Catechumarken, Braun BR und RR, Khaki D und G. Ein patentiertes Ätzverfahren für Weiß wird nach Vorschrift der *Farbenfabriken vorm. Bayer*, Elberfeld, wie folgt ausgeführt: Man druckt eine Ätzpaste auf, die aus 200 Teilen Britischgummi, 60 Teilen Wasser, 560 Teilen chlorsaurer Tonerde von 25° Bé, 150 Teilen chlorsaurem Natrium, 20 Teilen Ferricyankalium und 10 Teilen Eisenchlorid besteht, dämpft 1 bis 3 Minuten, seift 5 bis 10 Minuten bei 60°, spült und trocknet. Der schwach gelbliche Ton des Weiß wird durch das gleichzeitig entstehende Berlinerblau überdeckt. Oder eine Ätzvorschrift für I.-Farben: 200 Teile chlorsaures Natrium, gelöst in 200 Teilen Wasser, versetzt mit 140 Teilen Kaolin, 1 : 1 mit Wasser angeschlämmt, werden mit 200 Teilen Britischgummi angeteigt und aufgekocht; dazu kommen bei 70° 150 Teile gepulverte Weinsäure und 23 Teile Ferricyankalium mit 87 Teilen Wasser kalt verrührt.

Die bedruckte sehr gut getrocknete Ware wird im Mather Platt gedämpft; dann passiert man ein 50° warmes Bad, das pro Liter 5 bis 10 ccm Natronlauge von 40° Bé enthält, spült, seift und trocknet.

2. Buntätze.

Man kann entweder der Ätzpaste Farbstoffe beimischen, die von ihr nicht zerstört werden (z. B. Direktgelb R, Chloramingelb, Chloraminorange usw. der *Farbenfabriken vorm. Bayer*, Elberfeld) oder man druckt mit der Ätzpaste Beizen auf und färbt nachher. Beide Methoden kommen für Schwefelfarbstoffe wegen der zerstörenden Wirkung der Chloratätze nicht in Betracht. Ein Buntätzverfahren für mit Schwefelfarbstoffen gefärbte Halbwolle ist im D. R. P. 208 998[3] angegeben; ferner kann man nach *A. Scheurer* dadurch Buntätzen allerdings nicht unter, sondern mit Hilfe von Schwefelfarbstoffen erzeugen, daß man Wolframatreserven unter Dampfchrom-, -Eisen- und -Albuminfarben mit I.-Farben überfärbt[4].

E. Reservagedruck.[5]

„Ätzen" und „Reservieren" sind Bezeichnungen für die Verfahren, die im Prinzip dasselbe Ziel erreichen. Man druckt in dem einen Fall Substanzen auf, die vorhandene Farben entfernen, im anderen Falle solche, die

[1] Zeitschr. f. Farb.-Ind. **7**, Heft 8.

[2] Lehnes Färber-Ztg. **1904**, 85.

[3] Vgl. *A. Schumann:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1910**, 114, Zusammenstellung einiger Weiß- und Buntätzen unter Schwefelfarbstoffen.

[4] Chem.-Ztg. **1909**, 857. Vgl. Leipz. Färber-Ztg. **1911**, 344.

[5] Über frühere Ausübung des Reservagedruckes vgl. *Gatty:* Chem.-pharmazeut. Centralbl. **1855**, 93; über Weiß- und Buntreserven unter Schwefelfarbstoffen *Chr. Schwartz:* Zeitschr. f. Farb.-Ind. **1908**, 843.

das Eindringen von Farbe verhindern: man „reserviert" diese Stellen für das folgende Färben. Buntätzen kann man nach gewöhlichem Verfahren mit Schwefelfarbstoffen nicht, wohl aber buntreservieren, da die hier angewendeten Metallsalze beigemengte Farbstoffe nicht zerstören, wie das bei der Ätzpaste der Fall ist.

Man kann Weiß- und Buntreserven unter Schwefelfarbstoffen erzielen, wenn man Metallsalze aufdruckt, die beim späteren Färben mit Schwefelfarbstoffen mit diesen unlösliche Lacke bilden[1]. An diesen Stellen wird das Gewebe durch die Lackschicht vor dem Eindringen von Farbstoff und Schwefelnatrium geschützt und demnach an diesen Stellen nicht mitgefärbt. Zugleich können aber auch Metallsalz und Schwefelnatrium in der Flotte nicht unter Metallsulfidbildung reagieren, da alles Metall zur Lackbildung verbraucht ist. Daher ist es auch verständlich, daß beim Aufdrucken von Metallsulfiden wohl helle Stellen, aber keine weißen Reserven entstehen können, da die Schwefelfarbstofflösung kein Metall zur Bildung eines schützenden Lackniederschlages auf der Faser vorfindet. Ebenso wie die Salze des Zinks, Kupfers, Mangans, Bleis, Nickels (vor allem Zinksulfat) lassen sich auch Aluminium- und Chromsalze[2] verwenden, die mit Schwefelnatrium überhaupt keine Sulfide, sondern Oxydhydrate geben; ebenso auch Antimonverbindungen[3]. Die Lacke haften fest an der Faser, werden nach dem Färben und Dämpfen abgewaschen und lassen die darunter befindlichen Stellen rein weiß. Die beiden ersteren Verfahren[4] dürften die am besten verwendbaren sein; sie führten sich nach *Baumann* und *Thesmar*[5] deswegen so langsam ein, weil zur Zeit ihres Bekanntwerdens (1901) die Reinheit der im Handel befindlichen Schwefelfarbstoffe noch recht mangelhaft war. Man druckt z. B. als Weißreservepaste auf: 300 bis 250 Teile Trockengummi, gelöst in 300 bis 250 Teilen Wasser, mit 300 bis 500 Teilen Chlorzink, gelöst in 150 bis 200 Teilen Wasser; allenfalls werden noch 100 bis 150 Teile Zinkweiß oder Kaolin hinzugefügt. Man trocknet und färbt auf dem Foulard, zweckmäßig unter Zusatz von Glukose und Ätzalkalien, da das Färben mit Schwefelnatrium den Nachteil hat, bei einem eventuellen Schwefelnatriumüberschuß schlechte Reserven zu liefern, bei einem Unterschuß jedoch wegen Bildung von Zinksulfid zum Ausfällen des Farbstoffes zu führen. (Es wird aber trotzdem unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln oft mit Schwefelnatrium gefärbt.)

Färbevorschrift: 10 bis 60 g Farbstoff, 30 bis 90 g Schwefelnatrium, 20 bis 40° calcinierte Soda, 2 g Türkischrotöl; für helle Töne wird kalt, für dunkel bei 50 bis 60° gefärbt; absäuern in verdünnter Salzsäure (5 ccm pro Liter), waschen und seifen. Oder: 10 bis 60 g Farbstoff, 20 bis 60 g Natronlauge (2 g Türkischrotöl), 20 bis 40 g calcinierte Soda, 20 bis 100 g Glukose; kurz im Mather

[1] D. R. P. 130 628 und 153 146.
[2] F. P. 317 415 = Anmeldung F. 15 599.
[3] F. P. 387 516 = Anmeldung B. 48 747.
[4] D. R. P. 130 628 und 153 146.
[5] Zeitschr. f. Farb.-Ind. 1908, 123.

Platt dämpfen; waschen, säuern, spülen, seifen. I.-Indon-, Indogen- und Grün-Marken werden im großen stets unter Zusatz von 50% des Farbstoffgewichtes an Glukose gefärbt.

Buntreserven.

Das Prinzip ist folgendes: Man mischt der Zinkreservepaste eine zur Azofarbstoffbildung geeignete Diazolösung bei (z. B. für Rot: p-Nitranilin diazotiert, für Orange: m-Nitranilin diazotiert usw.) und druckt auf ein mit β-Naphthol präpariertes Gewebe, passiert dann zur Bildung des Azofarbstoffes einige Luftgänge und färbt den Schwefelfarbstoff, wie oben angegeben, mit Glukose und Lauge.

a) Präparation des Gewebes.

β-Naphthol wird in der theoretisch nötigen Menge Lauge gelöst, allenfalls nach den Patenten von *E. Lauber* und *L. Caberti*[1] unter Zusatz einer Glycerinantimonlösung („Naphthol L. C.") oder unter Zusatz von Sulfiten, um die Oxydation der alkalischen Naphthollösung zu verhindern. β-Naphthol kommt mit verschiedenen derartigen Zusätzen unter verschiedenen Handelsbezeichnungen in den Handel. Man passiert z. B. für Rot mit dem Gewebe einige Male folgende Lösung: 25 g β-Naphthol, gelöst in 25 g Natronlauge von 40° Bé und 100 g Kondenswasser, dazu kommt eine Lösung von 50 g Ricinusölseife, in 250 g heißem Wasser; das Ganze wird mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. Nach scharfem Abpressen wird bei maximal 70° getrocknet (β-Naphthol schmilzt bei 122°, verflüchtigt sich jedoch schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur) und gleich weiterbehandelt.

b) Bereitung der Diazolösung.

Z. B. für Rot: 100 g p-Nitranilin werden mit 55 g Natriumnitrit und 350 g zerstoßenem Eis verrührt, dann wird eine Mischung von 170 g Eis mit 200 g Salzsäure von 22° Bé zugefügt und mit Eiswasser auf 1 l gestellt.

c) Bereitung der Reservepaste.

300 g Trockengummi, gelöst in 300 g Wasser, werden versetzt mit 250 g Kaolin, 1 : 1 mit Wasser angeteigt, ferner mit 300 g Chlorzink und 25 g Oxalsäure; man löst beide unter Erwärmen, kühlt ab und fügt 200 ccm der Diazolösung (b) hinzu; kurz vor dem Gebrauch werden noch 25 g Acetat beigegeben, das Ganze wird auf 1 l eingestellt.

Man druckt und passiert zur Bildung des Azofarbstoffes einige Luftgänge, trocknet und färbt mit Schwefelfarbstoffen, wie oben angegeben.

Für Blau- und Violettreserven werden der Zinkreservepaste basische Farbstoffe und Acetin (Glycerinessigsäureester) zugesetzt oder sonst speziell für diesen Zweck geeignete Farbstoffe, z. B. Chromviolett M, Chromblau F, Chromechtblau FR (für Gelbreserven Anthracengelb BN) (*Casella*). Das den

[1] D. R. P. 79 802.

basischen Farbstoffen als Lösungsmittel zugesetzte Acetin zersetzt sich beim Dämpfen im Mather Platt in Essigsäure und Glycerin. Bei Erzeugung von Buntreserven mit Hilfe von basischen Farbstoffen fällt natürlich die Präparation des Gewebes fort, man druckt auf den unvorbereiteten Stoff, dämpft zur Fixierung des basischen Farbstoffes und färbt mit Schwefelfarbstoffen nach.

Ebenso wie sich Schwefelfarbstoff*färbungen* reservieren lassen, kann man auch unter Schwefelfarbstoff*drucken* Weiß- und Buntreserven anbringen. Doch empfieht es sich in diesem Falle, die Druckfarbe nur schwach alkalisch zu halten, da sonst keine reinen Reserven entstehen. Man druckt also zuerst die Zinkreserven weiß oder bunt (z. B. unter Zusatz von basischen Farbstoffen) und überdruckt mit Schwefelfarbstoffdruckpaste. Ist diese letztere stark alkalisch, so werden die Schwefelfarbstoffe durch die Zinkreserve nicht genügend reserviert.

Zu *Halbreserven* kommt man bei Anwendung schwächerer Zinkpasten, die beispielsweise nur 30 bis 50 g Zinkchlorid im Kilogramm enthalten; man erhält dann wegen der Halbdurchlässigkeit der Reservepaste beim folgenden Färben mit Schwefelfarbstoffen helle Muster derselben Farbe auf dunklerem Grunde, also ähnliche Effekte wie bei der Anwendung einer schwachen *Chloratätze*, bzw. es resultiert die umgekehrte Wirkung wie beim *Mercerisationseffekt* (S. 352), bei dessen Erzeugung man dunkle Muster auf hellem, weil durch Nichtmercerisieren weniger aufnahmefähigem Grunde erhält.

Andere Reservageverfahren für Schwefelfarbstoffe beruhen auf ihrer Reservierbarkeit durch *Milchsäure*[1] (eine Eigenschaft, die auch der Indigo besitzt). Man bedruckt mit Glukose und β-Naphthol präparierte oder je nach dem späterem Verwendungszweck auch nicht präparierte Gewebe mit Milchsäure, färbt oder pflatscht mit Schwefelfarbstoffen (oder Indigo) und trocknet. Die erhaltene Weißreserve wird mit basischen Farbstoffen, Beizen- oder Azofarbstoffen (je nach dem Untergrund) in Buntreserve verwandelt.

Neuere Verfahren benützen die Schwefelfarbstoff- (auch Indigo und Thioindigo) reservierende Wirkung *aromatischer Nitroverbindungen*, die der Druckpaste beigesetzt werden[2]. Wichtig ist ferner ein Verfahren, das die Fällbarkeit der Schwefelfarbstoffe durch *tierische Kolloide* benützt[3]; man druckt ein solches, z. B. *Leim*, auf die Faser auf und färbt mit Schwefelfarbstoffen. An den bedruckten Stellen bilden sich unlösliche Schwefelfarbstoffleimverbindungen, die (besonders wenn man der Druckpaste β-Naphtholnatrium zusetzt) *leicht abwaschbar* sind, so daß die bedruckten Stellen weiß bleiben. *Nicht zu verwechseln* ist dieses Reservageverfahren mit einem ähnlichen Verfahren[4], das ebenfalls von der Fällbarkeit der Schwefelfarbstoff durch tierische Kolloide ausgeht. Man imprägniert z. B. das Gewebe mit

[1] Anmeldung **F.** 16 782.
[2] D. R. P. 210 862.
[3] D. R. P. 223 682; vgl. *Lichtenstein:* Chem.-Ztg. **1909**, 1152 = A. P. 960 975.
[4] D. R. P. 225 314; vgl. 200 298.

1 Teil Leim oder 1 Teil Gelatine, in 6, besser 15 Teilen Wasser gelöst, und druckt mit einer Farbe, die pro Liter 30 bis 100 g Farbstoff, 80 g Lauge, 80 g Sirup, 40 g Soda, 5 g Türkischrotöl und 40 g Formaldehyd neben einer genügenden Menge Dextrin enthält. Man dämpft 5 Minuten und wäscht aus. Dieses Verfahren benützt also die Eigenschaft der auf der Faser mittels Formaldehyd fixierten tierischen Kolloide, den Schwefelfarbstoff auszufällen, der sich dann seinerseits beim folgenden Dämpfen mittels dieser unlöslichen Verbindung auf der Faser befestigt. Das Verfahren ist demnach kein Reservage- sondern ein Färbe- bzw. Druckverfahren; es wurde hier nur gebracht, um den Unterschied der beiden Verwendungsarten tierischer Kolloide zu demonstrieren.

Über Drucken von Schwefelfarbstoffen neben Eisfarben und die Schnellfärberei von Schwefelfarbstoffen siehe das Originalpatent[1].

Das Battick-Verfahren[2].

Ein längst bekanntes Reserveverfahren wird seit einiger Zeit mit modernen Mitteln wieder ausgeführt. Das „Batticken" wurde und wird heute noch von den Eingeborenen auf Java geübt; es besteht darin, daß man Wachs- oder Harzreserven auf beiden Seiten des Gewebes anbringt (feine Dessins brauchen wenig, größere Flächen mehr Harz) und dieses dann färbt. Da es sich meistens um baumwollene (aber auch seidene) Gewebe handelt, verwendet man in der modernen Battickfärberei vor allem Schwefelfarbstoffe; die weiß gebliebenen Stellen werden mit substantiven Azofarbstoffen gefärbt. Durch Behandeln mit heißem Wasser, Abkratzen oder in Europa durch Behandeln mit Wachs lösenden Agentien, werden die Reserven entfernt und das Verfahren kann durch Aufbringen neuer Reserven wiederholt werden. Man erhält so Tücher von einer eigentümlichen farbenprächtigen Schönheit, deren charakteristisches Kennzeichen in einer feinen Äderung der hellen Stellen besteht; das Wachs erhält nämlich während des Färbens zahlreiche feine Sprünge, durch die die Flotte eindringt. Im fabrikatorischen Battickbetriebe druckt man die Wachsreserven warm auf, färbt kalt (z. B. mit I.-Indon 3 B und R, Indogen GCL, Indonviolett B konz., Grün GG extra, Gelbolive G und 5 G, Olive B und 3 G, Gelb D, Bordeaux GF konz., Prune S, Braun BR, Schwarz BF konz., usw.) und passiert dann wiederholte Male heiße Wasserbäder; das abgeschmolzene Wachs wird von der Oberfläche des Bades abgeschöpft. Die herrlichen und eigenartigen Handarbeiten der Javaner (wertvolle Stücke befinden sich z. B. im Völkermuseum von Frankfurt a. M.) zu ersetzen, ist natürlich auf diese Weise nicht möglich und auch gar nicht beabsichtigt. Wohl aber bietet das von Hand ausgeübte Battickverfahren dem Künstler, der hier natürlich sein Material kennen muß, Gelegenheit zur Herstellung prachtvoller Originalarbeiten.

---

[1] D. R. P. 225 314; vgl. 200 298.

[2] Vgl. *Rosenbaum:* Färber-Ztg. **1909**, 41.

F. Verschiedene sonstige Druckartikel und Garndruck.

1. Konversionseffekte.

Eine besondere Kombination von Ätz- und Druckverfahren führt zu den sog. Konversionseffekten. Man druckt mit Schwefelfarbstoffen, überfärbt mit gut ätzbaren substantiven Azofarbstoffen (Salzfarben) und ätzt mit Hyraldit, Rongalit usw. (S. 196). Eine derartige Ätze wird z. B. erhalten durch Lösen von 150 bis 250 Teilen Hyraldit C extra in 350 bis 250 Teilen Wasser und Einrühren der Lösung in 500 Teile neutraler Tragantverdickung. Man dämpft in Dampf von 100 bis 102° 2 bis 3 Minuten, allenfalls unter gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur im Inneren des Dämpfkastens durch seitlich angebrachte Heizkörper. Man erhält dann nach dem Spülen und schwachen Seifen weiße Ätzflächen neben bunten Effekten an den mit Schwefelfarbstoffen vorgedruckten Stellen in der Nuance des betreffenden Schwefelfarbstoffes, da die Hyralditätze den letzteren unverändert läßt und nur die Überfärbung mit Azofarbstoffen sozusagen abhebt[1].

2. Garndruck.

Man druckt gebleichtes Garn entweder im Strang oder in Kettenform oder in einzelnen Fäden mit den S. 346 genannten Spezialmaschinen unter Verwendung von Britischgummi- und Stärkeverdickung. Es kommen dieselben Druckmethoden und dieselben Farbstoffe in Betracht wie beim Druck auf Stückware, demnach 1. Schwefelfarbstoffe für Druck unter Zusatz von Glycerin, Glukose in alkalischer Lösung und von Hyraldit, 2. gewöhnliche Schwefelfarbstoffe mit Reduktionsverdickung, 3. gewöhnliche Schwefelfarbstoffe ohne Zusätze; in letzterem Falle müssen Hartgummi-, Holz- oder Nickelwalzen verwendet werden und auch die Farbenauftragwalzen müssen mit Gummimantel versehen sein. Nach dem Drucken dämpft man mit luftfreiem Dampf von 102°, am besten in eisernen Kesseln mit Vorwärmer, um die Kondensation des Dampfes zu verhindern. Um die Luft zu entfernen, läßt man zunächst während einiger Minuten einen starken Dampfstrom bei geöffnetem Abzugsventil durchströmen und dämpft dann $^1/_2$ Stunde bei fast geschlossenem Ventil bei geringem Druck. Dann wird abgesäuert (5 ccm Salzsäure pro Liter), allenfalls bei Schwarzdrucken mit Chromat nachbehandelt, gespült, heiß geseift, gespült und getrocknet.

Eine Kombination von Färben und Drucken wird bei Garnen häufig derart vorgenommen, daß man sie mit Schwefelfarbstoffen vorfärbt und dann mit dunkleren Farben überdruckt oder umgekehrt, man druckt mit Schwefelfarbstoffen und überfärbt mit Azofarbstoffen; in letzterem Falle spart man einen Trockenprozeß.

Ketten und Garn in Fäden werden ebenso gedruckt; man dämpft die Ketten entweder breit zwischen Mitläufern aufgerollt in der Rundkufe

[1] Vgl. D. R. P. 217 837.

oder als Strang zusammengefaßt über einen mit Filz umwickelten Stock in Drahtkörben, die in den Dämpfer eingehängt werden. Gewaschen wird von Hand in reinem Wasser oder über der Haspel oder auch in der Breitwaschmaschine zwischen Lauftüchern; die Verdickung wird durch Quetschwalzen mechanisch gelockert.

G. Leinen-, Jute- und Seidendruck.

Leinen und Jute werden ebenso mit Schwefelfarbstoffen gedruckt und geätzt wie Baumwolle; auch dieselben Reservageverfahren gelten hier wie dort.

Die gesengte, entbastete und in schwachem lauwarmen Sodabad gewaschene Seide wird mit Schwefelfarbstoffen meistens unter gleichzeitiger Erzeugung von Reserveeffekten bedruckt. Man erhält mittels des Verfahrens der Zinkreservage hervorragend wasch- und lichtechte Färbungen mit weißen Effekten. Eine Reservagezinkpaste für Weiß hat z. B. folgende Zusammensetzung: 300 Teile Zinksulfat, 250 Teile Chinaclay (kaolinartiger weißer Ton), 1 : 1 mit Wasser angeteigt, 350 Teile Trockengummi 1 : 1 und 100 Teile Leim werden bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Aufdrucken färbt man mit 10 bis 60 g Farbstoff in 10 bis 60 g Schwefelnatrium unter Zusatz von 20 bis 120 g Glukose heiß gelöst, ferner kommen hinzu: 5 bis 5 g Soda[1], 5 bis 10 g Glaubersalz, 2 bis 3 g Türkischrotöl, das Ganze auf 1 l eingestellt. Die I.-Indone und Indogene brauchen doppelt so viel Schwefelnatrium und viermal so viel Glukose als Farbstoff. Das 80° warme Bad wird nur einmal passiert, dann wird zwischen Gummiwalzen gut abgepreßt, nach kurzer Luftpassage oder kurzem Verhängen kalt gespült, mit Schwefelsäure schwach abgesäuert, gewaschen, heiß geseift, mit Essigsäure aviviert und getrocknet.

Bei Halbseide färbt man die Baumwolle mit Schwefelfarbstoffen und die Seide mit ätzbaren anderen Farbstoffen; das Ätzen ruft auf der Seide weiße oder bunte Effekte hervor; die Schwefelfarbstoffe bleiben von der Ätze unangegriffen (vgl. S. 353). Auf diese Weise lassen sich z. B. auf Schirmstoffen Webeffekte imitieren: der zunächst schwarze Grund wird beispielsweise mit I.-Schwarz NF oder NNG konz. gefärbt; zum Schwarzfärben der Seide verwendet man wegen der guten Ätzbarkeit und Waschechtheit z. B. Naphthylaminblauschwarz N, das allenfalls mit Diamingrün G oder Naphthylaminschwarz 4 B (*Cassella*) nuanciert wird. Das mit dem Schwefelfarbstoff vorgefärbte Gewebe wird bei 60° eingebracht, man erhitzt $^1/_2$ Stunde nahe zum Kochen, hantiert $^1/_2$ Stunde und erschöpft das Bad beinahe vollständig, spült essigsauer, seift kalt, aviviert mit Acetat und trocknet. Man ätzt weiß mit einer Paste bestehend aus 250 Teilen Hyraldit CW extra und 750 Teilen Gummiwasser (oder Tragant oder Stärke). Dann wird leicht getrocknet, einige Minuten im Mather Platt bei 100 bis 102° gedämpft, abgesäuert, gespült und mit Essigsäure aviviert.

[1] Das heißt die Sodamenge bleibt bei allen Ansätzen dieselbe.

Anhang: Erzeugung von Schwefelfarbstoffen auf der Faser[1].

Die Farbstoffe der Echtschwarzreihe[2] werden ihrer schlechten Löslichkeit wegen (S. 253) auch auf der Faser erzeugt. Man setzt beispielsweise an: 350 Teile 20proz. 1:8-Dinitronaphthalinpaste, 240 Teile Schwefelnatrium und 410 Teile Verdickung, imprägniert oder klotzt damit das Gewebe (der Ansatz ist auch als Druckpaste verwendbar) und entwickelt den Farbstoff auf dem bei 50° getrockneten Stoff durch halbstündiges Dämpfen ohne Druck.

Ein interessantes Verfahren[3] zur Erzeugung von Schwefelfarbstoffen auf der Faser geht von organischen Verbindungen aus, wie sie auch sonst zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen dienen. Man verwendet also Aminophenole, Nitroamino-, Dinitrooxydiphenylamin, Dinitrophenol, auch Indophenole, z. B. jenes aus Aminodimethylanilin und Phenol und bringt sie mit Polysulfiden und Alkalien auf die Faser. Man bedruckt oder imprägniert z. B. das Gewebe mit einer kochenden Suspension bzw. Lösung von 60 g p-Aminophenolchlorhydrat in 400 g Wasser und 34 g Natronlauge von 40° Bé und 165 g festem Natriumpentasulfid, alles auf 1 l gebracht. Durch einstündiges Dämpfen bei 1 Atm. Druck erreicht man bei der feinen Verteilung auf der großen Oberfläche des Materials dasselbe, was sonst im Schmelzkessel langsam vor sich geht: der Schwefelfarbstoff entsteht aus seinen Ausgangsmaterialien, wird im Entstehungszustande auf der Faser niedergeschlagen und kann durch Nachbehandlung mit Chromat u. dgl. fixiert werden[4].

Auch Thiazinfarbstoffe können, dem innigen Zusammenhang entsprechend, der zwischen ihnen und den schwarzen und blauen Schwefelfarbstoffen besteht, auf der Faser erzeugt werden, indem man die Oxyindophenolthiosulfosäuren (S. 43) mit Chromoxydsalzen bei Gegenwart alkalisch wirkender Salze aufklotzt oder aufdruckt[5].

Bezüglich des Fertigmachens der gefärbten Gewebe muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden. Zu nennen wären in erster Linie die Werke von *Grothe*: Appretur der Gewebe, Springer, Berlin; *J. Dépierre*, Appretur der Baumwollgewebe, Wien; *F. Poleyn*, Die Appreturmittel, Wien und Leipzig 1909. Eine sehr klare kurze Übersicht findet sich in dem Werke von *G. v. Georgievics*, Gespinstfasern, Wäscherei, Bleicherei, Färberei, Druckerei, Appretur; Leipzig und Wien 1908.

---

[1] Zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser wurden früher (*H. Sacc:* Schweizer. polytechn. Zeitschr. **1857**, II, 175) Schwefelmetalle aus Metallsalzen mit Thiosulfat auf der Faser niedergeschlagen und solche zum Teil mit giftigen Metallen beladene Gewebe ohne weiteres verwendet.

[2] D. R. P. 84 989 und 85 328.

[3] D. R. P. 158 328.

[4] Vgl. Monit. ind. **1879**, 420, *Balanche:* Niederschlagen von Anilinfarbstoffen auf Baumwolle, die mit Metallsalzen und Schwefelnatrium gebeizt ist.

[5] D. R. P. 108 945, 103 574, 103 575; vgl. 109 273.

Vorbemerkung zu den Patentauszügen.

In den folgenden Tabellen sind sämtliche deutsche Schwefelfarbstoffpatente und Patentanmeldungen mit den wichtigsten zugehörigen französischen, englischen und amerikanischen Patenten zusammengestellt. Da es sich ausschließlich um Orientierungstabellen handeln soll, wurde eine möglichst knappe Form des Inhaltes gewählt. Mit Hinweglassung aller entbehrlichen Details, z. B. der stetig wiederkehrenden Angaben über die Fällbarkeit von Schwefelfarbstofflösungen mittels verdünnter Säuren, der gleichartigen Aufarbeitungsmethoden sowie der Auflegungs- und Erteilungsdaten der Patente, die von Interessenten doch im Original eingesehen werden müssen, wurde die Einteilung nur vom Standpunkt der leichten Auffindbarkeit zum Teil nach neuen Grundsätzen[1] folgendermaßen getroffen:

Von den Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen ausgehend ergibt sich zunächst eine natürliche Einteilung in fünf Klassen: Benzol-, Naphthalin-, Diphenylamin I-, Diphenylamin II- und Azinderivate. Diesen Klassen wurden aus Zweckmäßigkeitsgründen noch die beiden Abteilungen Gemenge und Andere Ausgangsmaterialien beigefügt. Diese sieben Klassen oder Gruppen zerfallen, wie aus folgender Übersicht zu ersehen ist, in eine Zahl von kleinen, leicht übersehbaren Unterabteilungen:

I. Benzolderivate. Seite

1. 2 Substituenten 365
2. 3 Substituenten: a) Triaminobenzoltyp 371
   b) Toluylendiamintyp 373
   c) Dinitrophenoltyp 376
3. 4 und mehr Substituenten 381
4. Harnstoffe und Thioharnstoffe 383

II. Naphthalin- (Diphenyl-, Diphenylmethan-, Anthracen-)**Derivate.**

1. Nitrierte Naphthaline 386
2. Oxy-, Dioxy-, Amino- und Aminooxynaphthaline 388
3. Substitutionsprodukte von Naphthalinsulfosäuren 389
4. Kondensationsprodukte von Naphthalinderivaten 392
5. Diphenyl- und Diphenylmethanderivate 393
6. Anthracenderivate 395

III. Diphenylamin I. (Nitrierte Diphenylaminderivate. Ferner Indazol- und Diphenyl-p-phenylendiaminabkömmlinge.)

1. Dinitrochlorbenzol + Benzolderivate mit 2 Substituenten 396
2. Dinitrochlorbenzol + Benzolderivate mit 3 Substituenten 400
3. Thioharnstoffe und Anhydroverbindungen von Dinitro-diphenylaminen 403
4. Dinitrochlorbenzol + Benzolderivate mit 4 und 5 Substituenten . . . 404

[1] Vgl. *Nietzky:* Lehrbuch der Farbenchemie; *Pollack:* Chem. Centralbl. **1900**, II, 1041.

Seite
5. Chlornitrobenzolsulfosäure-Kondensationsprodukte 406
6. Kondensationsprodukte anderer Halogennitrokörper 408
7. Triphenyldiaminderivate 409
8. Schwefelhaltige Dinitrodiphenylaminderivate 411
9. Phenoläther, Polynitrodiphenylamine, Pyridin, Diphenyl-p-phenylendiaminderivate 411
IV. Diphenylamin II (Indophenole und Indamine).
1. Unsubstituiertes Oxy-, Aminooxy- und Dioxydiphenylamin (Aminodioxydiphenylamin) 413
2. Alkylierte Aminooxydiphenylamine 415
3. Homologe und Derivate der alkylierten und nicht alkylierten Aminooxydiphenylamine 417
4. Chlorhaltige Indophenole 420
5. Indokörper mit mehr als zwei Kernen (Carbazol und seine Derivate als Komponenten) 421
6. Indophenole mit Naphthalinderivaten als Komponente 423
7. Thiosulfosäuren 425
V. Azine.
1. Thiazine 429
2. Phenazine (Safranine, Safraninone usw.) 430
3. Naphthazine 435
VI. Gemenge.
1. Toluylendiamin + organische Säuren 436
2. Toluylendiamin + Diamine und deren Derivate 437
3. Toluylendiamin + p-Aminophenol, Nitramine, Dinitroverbindungen und ihre Derivate 438
4. Phenylendiamin (Nitranilin) + Diamine, Nitramine, Toluidin, Phenol, Kresol, Naphthol und ihre Derivate 440
5. p-Aminophenol als wesentlicher Bestandteil:
a) Tetraphentrithiazine 442
b) + Acetylverbindungen, Azo- und Nitrokörpern (p-Aminophenolsulfosäure und Basen oder Nitrokörper) 443
6. Resorcin (und 2,7-Dioxynaphthalin) als wesentlicher Bestandteil . . 444
7. Dinitrooxydiphenylamin als wesentlicher Bestandteil 446
8. Andere Nitroverbindungen als wesentliche Bestandteile 448
9. Verschiedene andere Gemenge (Summenpatente) 450
VII. Andere Ausgangsmaterialien.
1. Azofarbstoffe 450
2. Andere Farbstoffe (Dehydrothiotoluidin usw.) 452
3. Dinitronaphthalin-Umwandlungsprodukte 454
4. Naphthazarin 455
5. Umwandlungsprodukte chemisch einheitlicher Körper 456
6. Kondensationsprodukte unbekannter Konstitution 458
7. Organische Ausgangsmaterialien natürlichen Ursprungs und ihre künstlichen Umwandlungsprodukte 461

Diese Einteilung ist nach Möglichkeit konsequent durchgeführt; die Summenpatente, die oft chemisch sehr voneinander entfernte Körper aufzählen, rangieren nach dem einfachsten dieser Körper; D. R. P. 90 369 gehört z. B. in Gruppe I, da es von Nitrosophenol und Naphthalinderivaten ausgeht; im übrigen findet sich in diesem wie in ähnlichen anderen Fällen ein bezüglicher Hinweis in der anderen Gruppe. Ausnahmsweise finden sich zwei oder mehrere Patente in einer Klasse vereinigt, wenn sie voneinander abhängig sind, aber in eine andere Klasse gehören, z. B. D. R. P. 197 165 und 205 882 (Nr. 89 und 90).

Benzidin wird als Zusatz und nicht als Gemengebestandteil, also ähnlich wie $CuSO_4$, aufgeführt; die Azofarbstoffe wurden, wenn auch ihre Zugehörigkeit zu einer anderen Klasse oft klar erkennbar ist, doch in Gruppe VII vereinigt. Daselbst finden sich auch die Produkte unbekannter Konstitution, wie sie z. B. durch Kochen von Oxydinitrodiphenylamin mit Lauge oder durch Kondensation von Aminophenol + Nitrosophenol entstehen.

Die Zahlenrubrik links enthält über dem Horizontalstrich die Patentnummer mit den zugehörigen ausländischen Nummern, unter dem Strich Literaturangaben und Hinweise auf ähnliche Patente. Die Rubrik rechts enthält über dem Doppelstrich die allgemeine Farbenangabe (allenfalls auch den Handelsnamen des betreffenden Farbstoffes) und alles, was auf Aussehen und Löslichkeit des Farbstoffes Bezug hat; unter dem Strich sind Angaben, die sich auf Nuancen, Färbbarkeit und Nachbehandlung beziehen („Oxyd" bedeutet: allgemeine oxydative Nachbehandlung mit Metallsalzen). Die Mittelrubrik enthält: Fortlaufende Nummer des Verzeichnisses, Patentnehmer (abgekürzt, siehe S. 483) und Jahreszahl in der ersten Zeile. In der zweiten Zeile den Vermerk **A. M.** (= Ausgangsmaterial); die hinter jedem Ausgangsmaterial in [ ] befindliche Zahl gibt die Seitenzahl an, auf der dessen Herstellungsweise, Literaturnotizen usw. einzusehen sind. Darunter findet sich die Schwefelungsart: $Na_2S + S$ oder S allein oder S + Benzidin oder $Na_2S + S + CuSO_4$ usw., und schließlich eine kurze Vorschrift des Schmelzansatzes.

Die Patente über Reinigung der Schwefelfarbstoffe, sowie über deren Verwendung in Färberei und Druck sind folgendermaßen angeordnet:

I. Patente über Reinigung und Veränderung der Schwefelfarbstoffe in Substanz. Seite

1. Reinigung 463
2. Alkylierung und Oxydation 464
3. Sonstige Veränderungen 464

II. Patente über Verwendung der Schwefelfarbstoffe in der Färberei.

1. Vermeidung des schädlichen Lufteinflusses 466
2. Verhütung der Faserschwächung gefärbter Ware 467
3. Nachbehandlung der Färbungen mit nicht metallischen Agentien und Nuancieren 468
4. Nachbehandlung mit Metallsalzen 469
5. Lacke aus Schwefelfarbstoffen 470
6. Mit dem Färben gleichzeitige Veränderung der Baumwollstruktur . . . 471
7. Färben in der Küpe 472
8. Färben auf gebeizter Baumwolle 472
9. Färben animalischer Fasern mit Schwefelfarbstoffen und Faserschutz gegen den zerstörenden Einfluß des Schwefelnatriums (Verhütung des Mitanfärbens der Wolle bzw. Seide in halbechten Geweben) 472
10. Färben von Leder, Papier und Stroh 475

III. Patente über Verwendung der Schwefelfarbstoffe im Gewebedruck.

1. Verfahren für direkten Druck (Schutz der Walzen) 477
2. Reservageverfahren 480
3. Ätzverfahren 482

Anhang: Erzeugung von Schwefelfarbstoffen auf der Faser 482

Zusammenstellung der Firmen als Patentinhaber 483

Patentauszüge.

Klassen der Patentanmeldungen: Schwefelfarbstoffpatente: 22d. — Färben mit Schwefelfarbstoffen: 8m, Gruppe 8. — Zeugdruck: 8n. — Indophenole: 22c.

A. Auszüge der Patente über Herstellung der Schwefelfarbstoffe.

I. Gruppe: Benzolderivate.

1. Zwei Substituenten.

D. 90 369 Zus. 85 330 E. 9 443/94 F. 236 405 A. 532 484 A. 532 503 D. 113 334 E. 18 762/97 Erloschen.	1. *Société Anon. St. Denis u. Vidal.* 1894. **A. M.:** Nitrosophenol [112], 2-Nitroso-1-naphthol [113]; 4-Amino-1-naphthol [138], 1-Amino-2-naphthol [138], 1, 4- und 1, 2-Naphthylendiamin [137] und die bezüglichen Azoderivate. **Na_2S + S oder S allein.** (100 Subst. + 400 Na_2S bei 130° reduzieren, bei 150 bis 175° + 75 S) eintrocknen. — Nitrosophenol mit Glukose oder Traubenzucker und Polysulfid verschmolzen gibt nach E. 18 762 einen braunen Schwefelfarbstoff.	*Grünlichschwarz.* Na_2S: flaschengrün. Färbt: unbestimmte grünliche Töne. Oxyd: Eisenchlorid oder Chromatfixierung schwarz oder bläulichschwarz.
D. 106 030 E. 21 832/98 F. 288 465 F. 288 475 F. 288 477 Erloschen 1900.	2. *Clayton Co., Manchester.* 1898. **A. M.:** Nitrosophenol [112]. **Thiosulfat.** (24,6 Subst. in 141,6 NH_3 [spez. Gew. 0,98] lösen, + 76,4 Thiosulfatlösung von 78%), langsam + 600 ccm H_2SO_4 (1 : 4), Kochen bis SO_2 verschwunden, kalt verdünnen. Farbst. filtr.	*Schwarz.* Claytonschwarz D NaOH: kohlschwarz, ebenso Soda und Na_2S. Na_2SO_3: violett-schwarz. H_2SO_4: blau. Färbt: 10% tiefschwarz. Oxyd: Vertieft, aber verändert nicht.
E. 22 460/98 p-Aminophenol und p-Phenylendiamin nur bei Gegenwart eines Oxydationsmittels.	3. *Clayton Co., Manchester.* 1898. **A. M.:** Nitrosoanilin (alkyliert oder nicht alkyliert), ebenso: p-Aminophenol [115], p-Phenylendiamin [118], ferner Chinone [120] und Chinonimide [121]. **H_2S in stark saurer Lösung.**	*Dunkelbraun.* blau bis schwarz.
D. 123 569 F. 306 989 F. 236 405 D. 101 577 Erloschen 1908.	4. *Geigy, Basel.* 1901. **A. M.:** p-Nitrophenol [114]. **Na_2S + S.** (100 Na_2S + 40 S + 17 Subst. als Na-Salz.) Bei 200 bis 240° eintrocknen. Na_2S_4 ist wesentlich, da Na_2S zu stark reduzierend wirkt. F. 236 405 [Nr. 8] verwendet auch Oxyazobenzol [176].	*Grün.* H_2O: bläulichgrün. H_2SO_4: schwerl. olive. Oxyd: H_2O_2 blauer.

D. 128 088 E. 14 669/01 F. 312 573 D. 85 330 Erloschen 1906.	5. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. **A. M.:** p-Nitranilin [108, 117]. **Na_2S + S.** (80 Na_2S + 25 S + 20 Subst.) 4 St. 200°, 2 St. 230°. Eintrocknen.	*Dunkelgrün.* H_2O: olivegrün. Na_2S: reingrün. Oxyd: Keine Veränderung zum Unterschiede von D. 85 330.
D. 101 577 F. 255 473 D. 82 748 D. 84 632 D. 85 330 Erloschen 1902.	6. *Lepetit, Dollfuß, Ganßer, Mailand.* 1896. **A. M.:** p-Nitro- oder Aminophenol [114, 115] und ihre Äther. **NaOH + S + Cu-Salze** [244]. (19 NaOH + 17,5 S + 12,5 Subst. + 17 H_2O + 4,5 $CuSO_4$ in 30 H_2O) erhitzen, bis dickflüssig. NH_3-Entwicklung. 210° eintrocknen.	*Grün.* Verde italiano. H_2O: blaugrüne Küpe. Färbt: grasgrün, licht-, seifen- und laugenecht. Oxyd.: blauschwarz. Ätzbar mit heißen starken Oxydationsmitteln.
D. 84 632 E. 19 880/93 F. 206 405 R. 3 241/00 Ber. **20**, 2470 Mon. sc. **1897**, 655	7. *Vidal, Paris.* 1893. **A. M.:** o- und p-Dioxybenzole [120], Toluchinon [121]. **Na_2S + S** oder **NH_3 + S** (Aliphatische Amine). (6 NaOH + 5 S + 4 NH_4Cl + 10 Subst.). 6 Std. bei 160 bis 210° eintrocknen.	*Schwarz.* Na_2S: flaschengrün. Soda: „ Oxyd: fixieren blauschwarz.
D. 111 385 A. 594 106 A. 594 107 Erloschen.	Vidal, Paris. **A. M.:** p-Aminophenol [115]. **S allein.**	Siehe Gruppe VI, Nr. 401.
D. 85 330 E. 23 578/93 F. 236 405 A. 532 484 A. 532 503 Ö. 11 631 R. 110/97 Ch.-Zt. **1899**, 744 Ber. **33**, 796 Cbl. **1897**, II, 747 Cbl. **1902**, I, 957 Erloschen.	8. *Société Anon. St. Denis u. Vidal.* 1893. **A. M.:** p-Diamine [118], p-Aminophenole [115], p-Phenylendiamin [118], Azophenin [121], Indamine [155], Azoxy- und Oxyazobenzol [176] (F. 306 989), Azofarbstoffe (Bismarckbraun [176], Chrysoidin [176]) und Azoverbindungen, die bei der Reduktion in diese Körper übergehen. **Na_2S + S** oder **S allein** oder **NaOH + S.** (10 NaOH [50° Bé] + 5 S + 10 Subst.) 10 Std. 180 bis 210° eintrocknen.	*Schwärzlich.* Vidalschwarz I. Na_2S: flaschengrün. Soda: „ Red.: (Zink + Lauge) entsteht die Leukoverbindung, die keine Affinität zur Faser besitzt. An der Luft entsteht wieder der Farbstoff. Oxyd: fixiert schwarz.
D. 107 236 E. 18 489/96 F. 258 978 R. 1 533/99 D. 85 330 F. 300 983: Dinitrobenzol Nr. 61. Erloschen 1900.	9. *Vidal u. deutsche Vidal-Ges., Koblenz.* 1896. **A. M.:** m-Nitro- oder Aminooxybenzole [116] (4-Amino-1-methyl-2-phenol [116], 2-Amino-1-methyl-4-phenol [115]). **S allein** (für Aminoverb.). (6,4 S + 22 Subst.) 8 Std. bei 260° eintrocknen; die Nitroverbindungen werden zuerst bei 200° mit Na_2S reduziert.	*Dunkelbraun.* Farbstoff aus Aminophenol: H_2O und Soda unlöslich. NaOH: dunkelgrün. H_2SO_4: blauschwarz. Farbstoff aus Aminokresol: H_2O, NH_3, Soda: dunkelgelb. NaOH: gelbbraun. Na_2S: gelb. H_2SO_4: dunkelgelb.

D. 148 024 D. 101 577 Ann. **234**, 11 Erloschen.	10. *Basler Chem. Industrie-Ges.* 1900. **A. M.:** p-Aminophenol, seine Deriv. und Subst.-Prod., z. B. Mono- und Dichlor-p-amino-(p-nitro-)phenol [116]. Ferner p-Oxy-o′-p′-dinitrodiphenylamin [146]. **Na_2S + S + Kupfermetall** [244]. ($50 Na_2S + 20 S + 100 H_2O$ + 8 Subst. + 1 Kupferbronze) in 3 St. bei 170° eintrocknen. Je mehr Kupfer, desto mehr olive.	*Olive Nuancen.* Pyrogengrünmarken. Na_2S: leicht olive löslich. Die Farbstoffe färben: mit 10% Cu: bläulich olive. 30% Cu: olive. 100% Cu: olivegelbbraun. Cu in der Asche nachweisbar.
D. 121 052 D. 82 748 F. 286 571 Erloschen 1903.	11. *A. Koetzle, Frankf. a. M. u. Bad.* 1900. **A. M.:** Acet-p-aminophenol [116]. **Na_2S + S.** ($60 Na_2S$ + 25 S + 10 Subst. + $5 H_2O$) bei 250 bis 280° eintrocknen.	*Braun.* H_2O: gelbbraun. H_2SO_4: wenig lösl. rötlichbraun. Alkohol: kaum braun lösl. Oxyd: grüne Bronzetöne.
D. 103 646 E. 24 938/97 F. 271 388 F. 292 400 Erloschen 1903.	12. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1897. **A. M.:** Aminophenole [115], Hom. und Deriv. (p-Amino-o-kresol [115], p-Oxydiphenylamin [156]). **Chlorschwefel** (S_2Cl_2 und SCl_2). (50 Subst. + 150 Chlorschwefel) 5 St. 70°, dann 190 b. 200°, wo die Farbstoffbildung beginnt. Eintrocknen. Auch in Lösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff.	*Schwarz.* H_2O: als Na-Salz löslich. Starke Säuren: löslich. p-Aminoph.-Farbst. färbt: blauschwarz. m- und o-Aminoph.-Farbstoffe: braunschwarz. p-Amino-o-kresolf.: schw. Oxydiphenylaminf.: braunviolett.
E. 17 740/98	13. *J. Turner u. H. Dean Huddersfield.* 1898. **A. M.:** p-Aminophenol [115]. **S allein.** (5 S + 10 Subst.) 3 Std. 150°. Je nach S-Mengen und Temp. versch. Nuancen. Mit Na_2S auf 140 bis 200° erhitzt, werden die Thiokörper H_2O-löslich. Auch im Gemenge mit p-Sulfosäuren von Benzol- und Naphthalinderivaten verschmolzen (schwarze Farbstoffe).	*Blaue Nuancen.*
E. 7042/04	14. *H. C. Cosway, Unit. Alk. Co. Liv.* 1904. **A. M.:** p-Aminophenolchlorhydrat [115]. **S allein.** 9 Std. 140 bis 160°, dann + NaOH bei 210° eintrocknen.	*Grün.*
E. 23 740/05 F. 361 939	15. *Vidal, Paris.* 1905. **A. M.:** p-Aminooxyverb. des Benzols und Naphthalins [115, 138], Diaminophenol [111, 128], Aminonaphthol [138]. **S allein.** (100 Subst. + 60 S) 240°; gemahlen + 75 NaOH (40° Bé) auf 100° erhitzt gibt den Farbstoff. Die Thiokörper sind Zwischenprodukte, färben schlecht und unecht, geben erst + NaOH (ev. + etwas Na_2S) den echten Farbstoff.	*Blauschwarz.* H_2O: unlöslich. Na_2S: hellgrün, küpt blau. Als Farbstoff sehr waschecht.

D. 128 855 D. 85 330 Erloschen 1904.	16. *Sandoz, Basel.* •• 1901. **A. M.:** p-Aminophenolalphylsulfonderivate (z. B. ihre Ester oder Homologen) [siehe 128, 159]. **Na_2S + S.** (250 Na_2S + 120 S + 100 Subst.). Bei 160° beginnt H_2S-Entwicklung; 3 Std. bei 200 bis 220° eintrocknen.	*Grün.* H_2O: gelbgrün. Na_2S: „ H_2SO_4: warm violett. Oxyd: (verhängt) blauviolett.
D. 82 748 E. 3 414/95 F. 239 714 A. 561 276 Ö. 45/4680 F. 98 915 F. 231 188 F. 236 405 Ber. **13**, 1226 Erloschen 1904.	17. *Société Anon. St. Denis u. Vidal.* 1894. **A. M.:** Acetylierte aromatische Diamine (Acet-p-Phenylendiamin [118], Acet-p-Nitranilin [117], Diacet-di-o-nitrobenzidin [142], Nitroacetyl-o-toluidin $CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$ [127], Nitroacet-p-toluidin $CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 4 : 2$ [127], Acet-α-naphthylamin [138]. S allein oder **Na_2S + S.** (200 S + 100 Subst.) 3 Std 200 bis 250° eintrocknen.	*Gelb bis Braungelb.* Thiocatechin S. Na_2S warm: gelbbraun. Zinkstaub: Entfärbung der alkal. Lösung. An der Luft kehrt Färbung wieder. Oxyd: ist zur Fixierung nötig.
D. 107 729 E. 18 489/96 F. 258 978 A. 594 105 R. 1 533/99 D. 84 632 Erloschen.	18. *Vidal u. deutsche Vidal-Ges. Koblenz.* 1896. **A. M.:** Resorcin [120]. **NH_3 + S.** (30 mit NH_3 gesättigtes Resorcin + 6,4 S) in geschlossenem Gefäß 8 Std. 260°.	*Braun.* H_2O: unlöslich. NH_3, Soda: grünlich-braun. H_2SO_4: grünlich-schwarz Oxyd: graugrün.
D. 145 909 Ber. **12**, 1640 Erloschen 1904.	19. *Chem. Werke vorm. Byk, Berlin.* 1902. **A. M.:** Resorcindiacetsäure [120]. **Na_2S + S.** (10 Na_2S + 3 S + 2 Subst.) eintrocknen, pulvern und bei beschränktem Luftzutritt auf 210 bis 220° weiter erhitzen.	*Braun.* Na_2S: braun. NaOH: braun. H_2SO_4, Soda, Alkohol: schwer löslich.
D. 102 897 Zus. 101 541 E. 22 417/95 A. 603 755 Erloschen.	20. *Bayer, Elberfeld.* 1895. **A. M.:** Rohkresol [119] oder o-m-p-Kresol [119]. **Na_2S + S** oder ähnlich wirkende Subst. (200 Na_2S + 50 S + 50 Rohkresol) 4 Std. 170°, dann 4 Std. 250°. Eintrocknen oder mit Säure fällen.	*Braun.* Braunschw. Pulver Na_2S: grünbraun. H_2O, NH_3, Soda und Alkohol unlöslich.
D. 144 104 D. 116 354 Erloschen 1904.	21. *Chem. Fabrik, Grünau.* 1901. **A. M.:** Phenole [119], Nitro- und Aminophenole [115], Nitro-Amino- und -Oxydiphenylamine [145, 156], Diamine [118] und ihre Derivate, Sulfosäuren usw. **Thiosulfat und Ätzalkali.** (50 Thiosulfat + 50 H_2O + 14,5 salzs. p-Aminophenol + 25 Lauge von 40° Bé) eintrocknen, dann 6 Std. 250°.	*Braun bis Schwarz.* Nuancen: p-Aminoph.: blauschwarz. „ Sulfos.: schwarz. Nitrophenol: grau. Toluylendiamin: braun. Farbschwache Produkte. Gekupfert: rotstichig.

D. 166 865 E. 10 101/05 F. 354 307	22. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1904. **A. M.:** Acet-p-toluidin [114]. **S + Benzidin.** (90 S + 15 Subst. + 18,4 Benzidin) 5 Std. 220 bis 240°. Mahlen, in 240 Na_2S + 90 H_2O lösen, filtrieren. Filtrat mit Salz oder Luft fällen. Mengenverhältnisse variabel.	*Gelb.* Na_2S: warm gelborange. NaOH: auch heiß schwer. H_2SO_4: unlöslich. Oxyd: verwandelt goldgelb in rein gelb.
D. 166 981 Zus. 166 865 E. 10 101/05 F. 354 307	23. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1905. **A. M.:** Acet-o-toluidin [114]. Wie Hauptpatent.	*Gelb.* Wie Hauptpatent.
D. 171 118 Zus. 166 865	24. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1905. **A. M.:** Acet-m-toluidin [114]. Wie Hauptpatent.	*Gelb.* Wie Hauptpatent.
D. 146 064 E. 4 340/03 A. 729 874 D. 138 839 D. 126 964 Erloschen 1908.	25. *Oehler, Offenbach.* 1902. **A. M.:** Diformyl-m-phenylendiamin [118]. **Na_2S + S** (mit oder ohne Chlorzink). (225 Na_2S + 100 S + 15 H_2O bei 110° + 50 Subst. + 7 $ZnCl_2$) 230°, dann 275°, bis fertig. Direkt verwendbar, Bedingungen in weiten Grenzen variabel.	*Olivegrün.* H_2O: gelbgrün. H_2SO_4: schmutziggrün. Der Farbstoff ist stärker, reiner und gibt bessere Nachzüge als jener des D. 126 964.
Anmeldung F. 9 705 E. 17 738/95 F. 253 213 Versagt 1899.	26. *Bayer, Elberfeld.* 1895. **A. M.:** Nitro- oder Aminosulfosäuren des Benzols [112], Phenols [116] und Naphthalins [140]. **Na_2S + S.**	*Grün.*
D. 97 541 E. 17 738/95 F. 253 213 A. 611 610 Erloschen.	*Bayer, Elberfeld.* 1895. **A. M.:** Nitro- und Aminobenzolsulfosäuren [112], Naphthalinderivate und Sulfosäuren [139, 140].	*Olive bis Braun.* Siehe Gruppe II, Nr. 145.
D. 135 636 Zus. 113 725 E. 25 809/01 F. 317 063 A. 718 342 Erloschen 1906.	27. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. **A. M.:** Mononitrobenzylsulfosäure [128]. **Na_2S + S.** (3 Na_2S + 1 S + 2 H_2O bei 60 bis 80° + 1 Subst.) 150 bis 200°, dann gepulvert noch einige Zeit auf 220 bis 240°. Direkt färbbar oder umlösen, mit Säuren fällen.	*Gelbbraun.* Der Farbstoff ist chlorecht, auf der Faser diazotierbar, Diazoverb. mit Aminen und Phenolen kuppeln.
Anmeldung F. 12 163 D. 52 827 Versagt 1903.	28. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** 1. p-Aminophenolsulfo- [116], 2. -carbonsäuren [123]; Dinitrochlorbenzolkondensationsprodukte mit 3. p-Aminophenol, -kresol, -salicylsäure [146]. 4. Dioxyaminodiphenylamin [154]. **Na_2S + S.** In wässeriger Lösung 150 bis 200° (Autoklav).	*Violett bis Schwarz.* Nuancen: 1. rötlich graublau bzw. violett-schwarz; 2. blauviolett bis blauschwarz; 3. rötlich blauschwarz (kein Imm.-Schwarz); 4. violett.

Anmeldung T. 9752 Ber. 9, 1912 Zurückgez. 1905.	29. *V. Traumann u. G. Kränzlein. Würzburg.* 1904. A. M.: Dialkyl-p-aminobenzoesäure [123]. $Na_2S + S$. Langsam auf 270°. Kalt pulverisierbar. Mit Luft, Salmiak (nicht Salz) aus den Lösungen fällbar.	*Braun.* H_2O: olivebraun. H_2SO_4: rotbraun. Alkohol: olivebraun. Gekupfert: licht- und seifenechteres Gelbbraun.
Anmeldung C. 10 095 E. 16 876/01 F. 313 586 A. 698 220 Ö. 8 514 Versagt 1902.	30. *Chem. vorm. Zimmermann, Brugg.* 1901. A. M.: p-Toluolsulfosäure [112]. Na_2S allein, dann + S. 130 bis 180°; + S auf 250 bis 300° solange brennbare Gase entweichen.	*Grünlichschwarz.* H_2SO_4: kochend braun. Oxyd: gibt Braun. Kupfern: vorteilhaft.
D. 135 335 E. 1 007/00 F. 295 712 und Zus. D. 75 674 D. 55 222 D. 51 172 D. 68 707 Lehnes Färb.-Ztg. 1901, 137 Erloschen.	31. *Basler Chem. Industrie-Ges.* 1900. A. M.: Aromatische Methylen-, Nitro-, Amino-, Oxybenzylaminoverbindungen, Amino- und Oxybenzylidenverbind. Benzyl- bzw. Benzylidengruppe direkt am Stickstoff gebunden, z. B. p-Oxybenzyliden-p-nitranilin, p-Nitrobenzyliden-p- und m-Aminophenol usw. [119] (vgl. Originalpatent). $Na_2S + S$ (mit oder ohne Metallsalzen). (20 Na_2S + 8 S + 10 Subst.) schließlich bei 180 bis 200° eintrocknen.	*Gelb, Braun, Olive bis Grün, selten Blau bis Grünschwarz.* Pyrogengelbmarken M, O, OR, 3R, Pyrogenolive N. Na_2S: mehr oder minder leicht löslich. Die sehr zahlreichen Kombinationen führen zu Farbstoffen, deren Eigenschaften in den Tabellen des Orig.-Pat. angegeben sind.
E. 18 762/97 Vgl. Nr. 443 u. 436.	32. *A. Ashworth, Bury.* 1897. A. M.: Nitro-, Amino-, Oxycarbonsäuren des Benzols [123], allein oder gemengt mit Phenolen [119], Naphtholen [138], ihren Derivaten usw., z. B. mit Mono- und Dinitrosalicylsäure [119]. $Na_2S + S$.	*Schwarz und Braun.* Die Mono- und Dinitrosalicylsäurefarbstoffe werden nachoxydiert intensiver.
D. 124 872 E. 10 775/99 F. 289 128 R. 4 266/00 F. 288 465 Vgl. Nr. 93 Erloschen 1902.	33. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. A. M.: Chinonchlorimid [121]. **Thiosulfat.** (15,5 Thiosulfat in konz. Lösung + 10 Subst. kalt + 240 ccm 33 proz. H_2SO_4 langsam zum Kochen.) Schwarzen Niederschlag nach 1 bis 2 Stunden absaugen, durch Lösen in Soda und Fällen mit Salz reinigen.	*Schwarz.* Na_2S: braunschwarz. Soda und Lauge ebenso. H_2SO_4: schmutzig grünschwarz. Mit Zink und Lauge reduzierbar. H_2O_2: bläut die bräunlichschwarzen Färbungen nicht.
D. 144 765 E. 17 273/01 F. 313 902	*Badische, Ludwigshafen.* 1901. A. M.: Chinonoximdinitrophenyläther [113].	*Schwarz.* Siehe Gruppe III, Nr. 255.

2. Drei Substituenten.

a) Triaminobenzoltyp.

D. 102 530 E. 20 126/97 F. 270 135 A. 626 897 D. 84 989 D. 85 330 Erloschen 1903.	34. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1897. A. M.: 1, 2, 4- oder 1, 2, 6-Dinitranilin [124] oder das beim Nitrieren des Anilins resultierende Gemenge. $Na_2S + S$. (18 Na_2S + 7 S + 6 Subst.) 4 Std. 180 bis 190°. Gemahlen im Ofen noch 4 Std. 230 bis 240°.	*Schwarz.* Schwarze Masse mit Metallschimmer. H_2O: schmutziggrün. Kalt und heiß mit Na_2S im Soda- bzw. Salzbad färbbar (also wie Vidal- bzw. Echtschwarz).
D. 105 390 Zus. 102 530 E. 20 126/97 F. 270 135 A. 626 897 Erloschen 1903.	35. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1898. A. M.: p-Nitro-o-phenylendiamin [125]. $Na_2S + S$. (3 Na_2S + 1 S + 1 Subst.) einige Std. 180°, schließlich auf höhere Temperat.	*Schwarz.* H_2O: dunkelgrün; sonst wie Hauptpatent. Die Nuancen sind aber reiner und kräftiger.
D. 138 858 D. 102 530 Das vorliegende Patent ist fast völlig identisch mit dem folgenden (Nr. 37) Erloschen 1905.	36. *Badische, Ludwigshafen.* 1902. A. M.: 1, 2, 4-Dinitranilin [124] oder das Nitrierungsgemenge des Anilins. Na_2S allein, wenn + S, muß die S-Menge gegen die Na_2S-Menge bedeutend zurücktreten. (250 Na_2S + 20 H_2O + 20 Subst.) Bei 160 bis 170° wird die Schmelze fest, es beginnt unter Erwärmung neue Gasentwicklung. Gemahlen, einige Stunden bei 290 bis 300° im Ofen, bis die Farbstoffbildung beendet ist.	*Braun.* H_2O: Violettbraun. Chromat: unverändert. Gekupfert: dunklere Töne. Nitrosamin: gelbere Töne. Mit weniger Na_2S, ebenso unter Zusatz von 2 bis 4% S verschmolzen entstehen gedeckte braune Töne.
D. 139 807 D. 102 530 Erloschen 1904.	37. *R. Lauch u. Weiler ter Meer, Urdingen a. Rh.* 1902. A. M.: 1, 2, 4- oder 1, 2, 6-Dinitranilin [124] oder ein Gemenge beider. Na_2S reduzieren, dann + S. (75 Na_2S + 50 H_2O + 18 Subst. nach Beendigung der heftigen Reduktion und NH_3-Entwicklung + 25 S) 24 Std. kochen u. eindampfen oder auf 120 bis 130°, schließlich bei höh. Temp. eintrocknen.	*Dunkelbraun.* Na_2S: violettbraun. H_2SO_4: kalt schwer löslich. Oxyd: verändert die braunen Nuancen kaum.
D. 126 965 E. 6 545/01 A. 687 072 D. 82 748 Erloschen.	38. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. A. M.: Dinitracetanilid ($NHCOCH_3$: NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4) [124]. $Na_2S + S$. (250 Na_2S + 100 S bei 130° + 65 Substanz) auf 220°, bis zäh, dann im Luftbad einige Stunden 200°. Mit 500 Na_2S verschmolzen resultiert ein reines Braun.	*Braun.* H_2O: rotbraun. H_2SO_4: orangebraun. Alkohol: schmutzig grünlichgelb. $CuSO_4$: reines Braun. Chromat: gelbstichiger. Echtheiten werden nicht verändert.

D. 161 515 E. 23 763/03 D. 82 748 Erloschen 1907.	39. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1903. **A. M.:** Monoacettriaminobenzol [126]. **S allein.** (2 S + 1 Base) 3 Std. 250° eintrocknen. Aus den Lösungen mit Luft fällbar.	*Gelb.* Na_2S, NaOH: warm gelb. H_2SO_4: erst bei längerem Stehen gelb löslich.
D. 146 916 E. 3 480/03 F. 329 481 A. 738 027 D. 82 748 Erloschen.	40. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1902. **A. M.:** Nitrodiacet - p - phenylendiamin [125] (NO_2 : $NHCOCH_3$: $NHCOCH_3$ = 2 : 1 : 4). **S allein.** (30 S + 10 Subst.) 230 bis 240° bis SO_2-Entwicklung beendet ist. Schmelzbedingungen und Mengen variabel.	*Gelb.* Na_2S: warm rotgelb. NaOH: schwerer rotgelb. H_2SO_4: braun. Oxyd: vertieft die gelben Nuancen und steigert die Echtheiten.
D. 147 729 Zus. 146 916 E. 3 480/03 F. 329 481 A. 738 027 Ber. 7, 1257 Erloschen.	41. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1903. **A. M.:** Nitrodiacet-p-Phenylendiamin [125] (NO_2 : $NHCOCH_3$: $NHCOCH_3$ = 1 : 2 : 4). **S allein.** Wie Hauptpatent.	*Gelb.* Na_2S: bräunlichgelb. NaOH: schwerer bräunlichgelb. H_2SO_4: braungelb. Färbt: gelber wie Hauptpatent.
D. 154 108 Zus. 146 916 E. 15 515/03 F. 329 481 A. 738 027 Erloschen.	42. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1903. **A. M.:** Die beiden 1, 2, 4- und 2, 1, 4-Nitrodiacet-p-phenylendiamine [125]. **S + Benzidin** (oder hochsied. aromat. Amine, z. B. Naphthylamin). (6 S + 1 Benzidin + 1 Subst.) 230 bis 240° bis SO_2- und H_2S-Entwicklung vorüber. Mengen variabel.	*Gelb.* Wie Hauptpatent Färbt klarer als die Farbstoffe der Patente 146 916 und 147 729.
D. 147 403 E. 15 515/03 F. 329 481 A. 738 027 Erloschen.	43. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1903. **A. M.:** Nitrodiacet-o-phenylen- und m-toluylendiamin [125]. **S + Benzidin** (oder + α-Naphthylamin). (2 S + 1 Benzidin + 1 Subst.) 200 bis 230°, bis SO_2- und H_2S-Entwicklung aufgehört haben.	*Gelb.* Na_2S: gelb. H_2SO_4: gelb bis rotbraun. Direkt als Thiokörper zum Färben verwendbar.
D. 150 915 E. 3 480/03 F. 329 481 A. 738 027 Erloschen.	44. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1903. **A. M.:** 2, 1, 4- und 1, 2, 4-Nitrodiacet-p-phenylendiamin [125]. **Na_2S + S**, Druckschmelze. (150 Na_2S + 60 S + 200 H_2O + 40 Substanz) 4 bis 5 Std. Autoklav 170 bis 180°. Filtrieren, Rest des Farbstoffes aus der Lauge aussalzbar. Mengen, Temperatur und Zeit variabel.	*Gelb.* Na_2S: gelb. H_2SO_4: gelb. Oxyd: vertieft die Nuance, erhöht Echtheit. Farbstoff aus dem m-Phenylendiaminprodukt färbt trüber.

D. 152 717 D. 145 763 D. 146 916 A. 729 874 Rev. gén. d. mat. col. [7] **13**, 9 Erloschen.	45. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1903. **A. M.:** Nitrodiacet-p-phenylendiamin alkalisch reduziert [136]. **S + Benzidin.** (25 S + 10 Benzidin + 10 Subst.) 200 bis 210°, bis H_2S-Entwicklung aufgehört hat.	*Gelb.* Na_2S: heiß gelb. Auch als Thiokörper zum Färben verwendbar.
D. 157 862 E. 5 449/05 A. 796 514 Ber. **21**, 2307 D. 142 155 Erloschen 1907.	46. *Weiler ter Meer, Ürdingen a. Rh.* 1904. **A. M.:** Nitroäthenyl-o-phenylendiamin [126]. S allein. (4 S + 1 Benzidin + 1 Subst.) 200 bis 240°, bis zum Aufhören der H_2S-Entwicklung. Direkt verwendbar, besser in Na_2S lösen, Filtrat mit HCl fällen.	*Gelb.* Na_2S und NaOH warm ziemlich leicht löslich. Auch als Thiokörper zum Färben verwendbar. Färbt grüner und kräftiger als 142 155.
D. 142 155 Ch. Ind. **1904** 38 Erloschen.	47. *Badische, Ludwigshafen.* 1902. **A. M.:** Amino-α-methylbenzimidazol[126] S allein. (2 S + 1 Subst.) 200 bis 230°, 2 bis 3 Std. Gemahlen, mit gleichem Gewicht Na_2S + 2 Tl. H_2O eintrocknen, pulvern und 1 bis 2 Std. im Ofen bei 200 bis 230° backen.	*Gelb.* Kryogengelb R. Na_2S: auch als Thiok. fast völlig lösl., rötlichbraun. H_2SO_4: hellgelb. Als Thiokörper zum Färben verwendbar. Oxyd: verändert kaum. Auf der Faser diazotierbar.
D. 121 463 F. 305 967 Erloschen 1903.	48. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1900. **A. M.:** Azimidonitrobenzol [126]. **Na_2S + S.** (40 Na_2S + 10 S + 10 Subst.) bei schließlich 180° eintrocknen. Aus der Lösung mit Salz fällbar.	*Olive.* H_2O: olive. H_2SO_4: gelbbraun. Färbt sehr echte Töne.

2. Drei Substituenten.

b) Typ Toluylendiamin.

E. 23 312/95	49. *Société Anon., St. Denis* 1895. **A. M.:** o-Nitro-p-toluidin und m-Toluylen- oder Xylylendiamin [126]. Na_2S + S oder S allein. 200 bis 250°.	*Gelbbraun.* Je nach der Bildungsweise (Polys. oder S-Schmelze) in H_2O löslich oder unlöslich.
A. 561 277	50. *Société Anon. St. Denis.* 1896. **A. M.:** m-Diamine des Benzols und Homol. [118, 126]. S allein. 200 bis 250°.	*Braunrot.* Na_2S, NaOH: braunrot löslich.

D. 152 595 E. 11 898/02 F. 321 183 A. 714 542 E. 23 312/95 Z. f. Farbenind. 3, 237	51. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1902. A. M.: m-Toluylendiamin [126]. S allein (nach F. 321 183 Zus. mit Benzidin). (125 S + 50 Subst.); wenn die H_2S-Entwicklung aufgehört hat, wird im Ofen auf 250° erhitzt, bis spröde. Gemahlen, mit 150 Na_2S bei 110 bis 120° eintrocknen, ev. ausfällen.	*Orangebraun.* Immedialorange C H_2SO_4: fast unlöslich. H_2O_2: lebhaftere Töne. Chromat: verändert kaum. Absolut wasch-, walk- und säureecht.
D. 139 430 E. 11 771/02 F. 321 122 A. 712 747 D. 86 096 E. 23 312/95 Ch. Ind. 1904, 38	52. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1902. A. M.: m-Toluylendiamin [126]. S allein. (100 S + 50 Subst.) 2 Std. auf 190°. Thiokörper + Na_2S unter 150° löslich machen, mit Säure fällen. S-Menge variabel, da der Überschuß unangegriffen bleibt.	*Gelb.* Immedialgelb D. H_2O, Säuren, verd. Alkalien, org. Solvent. lösen nicht. H_2SO_4: kaum bräunlich lösl.
D. 141 576 Zus. 139 430 E. 11 771/02 F. 321 122 A. 712 747 F. 321 122, Zusatz: Verwendung von Benzidin und Tolidin	53. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1902. A. M.: m-Toluylendiamin [126]. Schmelze wie im Hauptpatent, die Überführung des Thiokörpers in lösliche Form erfolgt mit Ätzalkalien; beim Fällen mit Säure erfolgt dann weder S-Abscheidung noch H_2S-Entwicklung.	*Gelb.* Wie Hauptpatent.
Anmeldung K. 24 649 D. 139 430 Versagt 1906.	54. *Kalle, Biebrich.* 1903. A. M.: m-Toluylendiamin [126]. S allein. Das Thiotoluylendiamin wird mit Na_2S gelöst, mit CO_2 gefällt.	*Gelb.* Thiongelb G, 2 G, GN.
D. 163 143 E. 21 945/03 F. 339 103 Erloschen.	55. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1903. A. M.: m-Toluylendiamin [126]. S + Benzidin [333]. (180 S + 25 Subst. + 37 Benzidin) 6 bis 7 Std. 190 bis 220°. Zur Lösung wird der Thiokörper mit der doppelten Na_2S-Menge im Vakuum eingetrocknet.	*Gelb.* NaOH, H_2O: unlöslich. H_2SO_4: bräunlich. Das Na-Salz ist teilweise in Alkohol löslich.
D. 163 001 F. 321 183 und Zusätze F. 239 714 Erloschen 1907.	56. *Weiler ter Meer, Ürdingen a. Rh.* 1904. A. M.: 1. p-Nitro-o-toluidin [127], 2. o-Nitro-p-toluidin [127] (sie geben beide reduziert dasselbe Toluylendiamin). S + Benzidin. (28 S + 7 Benzidin + 7 Subst.) 220 bis 280°; Na_2S lösen, Säure fällen.	*Gelb.* Na_2S: rötlichgelb, leicht lösl. NaOH: „ schwerer „ H_2SO_4: nur warm unter SO_2-Entwicklung rotbraun löslich 2. Färbt grünstichiger.
D. 131 725 E. 25 809/01 F. 317 063 A. 718 342 Erloschen 1906.	57. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. A. M.: Dinitrobenzylsulfosäure [128]. Na_2S + S. (3 Na_2S + 1 S + 2 H_2O + 1 Subst. als Na-Salz) bei 150 bis 200° eindicken, 240 bis 250° eintrocknen.	*Gelbbraun.* H_2O: gelblichbraun. H_2SO_4: braun. Oxyd: keine Veränderung. Auf der Faser diazotierbar.

D. 143 455 E. 16 135/99 E. 16 876/01 E. 10 187/02 F. 321 329 Anm. K. 23 049 Anm. C. 10 095 Erloschen.	58. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1902. A. M.: p-Nitrotoluolsulfamid [115 Fußn.]. $Na_2S + S$. (28 Na_2S + 14 S + 8 Subst.) 1 Std. 110 bis 150°, 4 Std. 150 bis 210° eintrocknen. Gemahlen noch einige Std. 210 bis 220° im Luftbad unter Rühren weiter erhitzen. Alle Dinitrotoluolderivate geben ähnliche Farbstoffe.	*Gelb bis Braungelb* H_2O: wenig löslich. NaOH: warm braungelb. Na_2S: „ „ Red.: (Zn + Alkali) = Leukoverb. Gekupfert: licht- und säureechter, aber stumpfer.
D. 158 662 F. 321 122 Zus. E. 16 135/99 F. 313 586 Erloschen 1906.	59. *Oehler, Offenbach.* 1904. A. M.: Ditoluol-p-sulfo-m-toluylendiamin [128]. S + **Benzidin** (oder Naphthylamin). (5 S + 1 Benzidin + 1 Subst.) 6 Std. 240 bis 260°. Thiokörper mit 5 NaOH + 7 H_2O bei 120° lösen. Mengen variabel; statt 5 S auch 2 S. Ohne Benzidin resultiert ein schwerer lösl. Farbst.	*Gelb.* Na_2S: gelbbraun. NaOH: fast unlöslich. H_2SO_4: „ „ Reines, sehr echtes Gelb.
Anmeldung K. 23 049 E. 10 187/02 F. 321 329 E. 18 489/96 Zurückgez. 1906.	60. *Kalle, Biebrich.* 1902. A. M.: m-Dinitrotoluole (1, 2, 4 u. 1, 2, 6) oder Gemenge beider [126, 127]. $Na_2S + S$ u. zw. 1. Na_2S_2 bis Na_2S_3. 2. $Na_2S_4 + S$. 10 bis 15 Std. 200 bis 230°. Vorsichtig eintrocknen.	*Braun.* 1. H_2O: löslich. 2. H_2O: unlöslich. 1. Färbt rotbraun, sehr lichtecht. 2. Klarer, mehr orange.
E. 569/02 F. 300 983 Ö. 7 071	61. *Vidal, Paris.* 1902. A. M.: 1.) 1, 2, 4-Dinitrotoluol [126] 2.) 1, 3-Dinitrobenzol [108], 3.) 1, 5-Dinitronaphthalin [135]. NaOH + S. Der Farbstoff wird mit Na_2S gemischt bei 210 bis 250° wieder eingetrocknet.	*Gelbbraun bis Grau.* 1. Färbt gelbbraun. Oxyd: röter. 2. Grau. 3. Rötlich.
D. 138 839 E 23 967/02 F. 306 655 Zus. A. 722 630 D. 125 586 u. 87 D. 126 964	62. *Geigy, Basel.* 1902. A. M.: Mono- und Diformyl-nitrotoluidin oder -m-Toluylendiamin [127]. $Na_2S + S$. (120 Na_2S + 40 S + 40 Subst.) 240° eintrocknen.	*Gelborange.* Eklipsegelb G, 3 G. H_2O: braunorangegelb. H_2SO_4: gelb. Der Farbstoff aus dem Monoderivat färbt etwas brauner.
D. 145 762 E. 23 967/02 F. 306 655 A. 722 630 D. 138 839 D. 82 748 Erloschen.	63. *Geigy, Basel.* 1902. A. M.: Mono- und Diformyltoluylendiamin [127]. S allein. (120 S + 60 Subst.) 200 bis 240°. Mehr S gibt ein röteres, weniger ein grüneres Produkt.	*Gelb.* Eklipsegelb G. Na_2S: goldgelb. NaOH: „ H_2SO_4: gelbstichig, milchige Flüssigkeit.

D. 145 763 Zus. 145 762 E. 23 967/02 F. 306 655 A. 722 630 Erloschen.	64. *Geigy, Basel.* 1902. **A. M.:** Mono- und Diformyl-m-toluylendiamin [127]. **S + Benzidin** (oder + anderen Basen). (120 S + 30 Benzidin + 30 Substanz) 5 bis 6 Std. 210 bis 220°. Die Hälfte Benzidin führt zu röteren Farbstoffen.	*Gelb.* Na_2S: heiß, reingelb. NaOH: „ „ H_2SO_4: milchig gelblich.
D. 156 177 D. 125 586 Erloschen.	65. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1903. **A. M.:** 2. 2′-Diamino-4, 4′-oxaltoluid [127]. **S allein.** (60 S + 20 Subst.), ab 85° beginnt die H_2S-Entwicklung, bei 170 bis 200° eintrocknen. Aus seiner Na_2S-Lösung mit CO_2, Luft, Säure usw. fällbar.	*Gelb.* Na_2S: warm leicht löslich. H_2SO_4: Thiokörper unlösl.; der Farbstoff geht in warmer H_2SO_4 bräunlichgelb in Lösung.
D. 157 103 Zus. 156 177 Erloschen 1907.	66. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1903. **A. M.:** Tetratolyläthylen [127] (aus 1 Mol. 2, 2′-Diaminooxaltoluid [127] + 2 Mol. m-Toluylendiamin [126]. **S allein.** (60 S + 20 Subst.) 6 bis 8 Std. 170°, schließlich 200°.	*Gelb.* Alkali: kochend löslich. H_2SO_4: unlöslich. Färbt alkaliechter als der Farbstoff des Hauptpatentes.
E. 16 135/99	67. *Holliday a. sons, J. Turner, H. Dean.* 1899. **A. M.:** Zahlreiche o-Nitro- oder Aminobenzolderivate u. Hom., Toluylendiamine [126] und Azofarbstoffe mit derartigen Komponenten. **Na_2S + S.** 250 bis 300°.	*Braun.*
E. 11 066/05	68. *Clayton Co., A. Meyenberg.* 1905. **A. M.:** 1. 1, 2, 5-Toluylendiamin [127] und Derivate mit Ameisensäure erhalten, 2. Diformyltoluylendiamin [s. 127]. **S allein.** Thiokörper mit Ätz- oder S-Alkalien in lösliche Form überführen.	*Gelbbraun bis Gelb.* 1. Färbt gelblichbraun. Luftoxyd: olivegrün. Na_2O_2: hellt auf. 2. Färbt gelb. Na_2O_2: hellt auf. Oxyd. mit Metallsalzen gibt dunklere Töne.

2. Drei Substituenten.

c) Typ Dinitrophenol (als Gemengebestandteil Nr. 397, 410, 436, 437, 439).

D. 98 437 E. 16 449/96 F. 231 188 und Zusatz. A. 618 152 Ö. 17 384 R. 1 426/98 Erloschen.	69. *Vidal, engl., deutsche Vid.-Ges. u. Bad.* 1896. **A. M.:** Dinitro- und Diaminophenole [111, 128] und -naphthole, Gemenge von 1, 2, 4- und 1, 2, 6-Dinitrophenol [128 u. 108] als Summenprodukt der Phenoldinitrierung, Martiusgelb [138]. **Na_2S + S** oder **S allein.** Die Nitroverbindungen werden zuerst mit Na_2S reduziert. 3 Na_2S + 1, 84-Dinitrophenol bei 140° und höher reduzieren, dann + 0, 35 S.	*Schwarz.* Na_2S: blau. NaOH: trüber blau. H_2SO_4: violettrot, leicht löslich. Oleum: violettrot, leicht löslich. Färbt: direkt blau. Luftoxyd.: schwarz. Mit Säuren auf der Faser: rot.

E. 19 831/96 F. 259 509	70. *Cassella, Frankfurt (Manufact. Lyonn.).* 1896. **A. M.:** Dinitrophenol [128]. **$Na_2S + S$.** (125 Na_2S + 50 S + 25 Subst.) 1 Std. auf 100°; 2 bis 3 Std. auf 160°, eintrocknen.	*Schwarz.* Immedialschwarz NN. Bei anderem Polysulfidverhältnis als Na_2S_5 resultiert ein brauner Farbstoff.
F. 267 343 Zus. F. 259 509	71. *Manuf. Lyonnaise (Cassella).* 1897. **A. M.:** Dinitrophenol [128]. **$Na_2S + S$** (wenigstens 2 S + 5 Na_2S). (125 Na_2S + 50 S + 25 Subst.) 110 bis 140°. Wenn keine F.-Zunahme mehr zu beobachten ist, + Sulfit um das Disulfid der Schmelze in Thiosulfat zu verwandeln, bei 160° eintrocknen. Die Verbesserung gegen F. 259 509 besteht in der Reinheit des Farbstoffes, da alles Disulfid nach der Gleichung $Na_2S_2 + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3 + Na_2S$ in Thiosulfat übergeführt wird.	*Schwarz.*
D. 127 835 E. 1 151/00 F. 299 721 A. 655 659 Ö. 7 974/02 Z. f. Farbenindustrie **3**, 324	72. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. **A. M.:** Dinitrophenol [128]. **$Na_2S + S$.** (125 Na_2S + 45 S + 150 H_2O + 30 Substanz) 25 Std. am Rückflußkühler kochen. Verdünnen, Säure oder Luft fällen. Direkt verwendbar oder umlösen. 4 Atome S auf 1 Mol. Dinitrophenol Bedingung. (1. Rückflußkühlerschmelze siehe S. 7.)	*Schwarz.* Schwefelschwarz T extra. Na_2S: dunkelgrünblau. + NaOH: blauer. Küpt stundenlang unverändert blau. H_2SO_4: kalt wenig, warm schmutzig grünblau. Oleum: kalt schwarzblau. Anilin: unlöslich. Färbt direkt schwarz. Oxyd: unnötig.
D. 116 354 F. 288 475—77 R. 4 267/00 Ö. 1 326/00 Erloschen 1904.	73. *Vidalgesellschaft. Koblenz.* 1899. **A. M.:** Dinitrophenol [128] und 1, 2, 3, 5- oder 1, 3, 4, 6-Diaminokresol [119], 1, 3, 4, 6-Diaminoresorcin [120]. **Thiosulfat.** (30 Thiosulfat + 150 H_2O + 10 salzsaures Diaminophenol) 6 Std. am Rückflußkühler kochen. Gibt zunächst ein Zwischenprodukt*, das mit Anilin, Phenol usw. auf 200° erhitzt nach ca. 3 Std. in den Farbstoff übergeht. Mit Na_2S eintrocknen. Konst. S. 71.	*Schwarz.* Na_2S: schwarz. NaOH: kohlschwarz. Soda: wenig löslich. H_2SO_4: tiefschwarz. Anilin: schwarz. * Alkali: blau lösl.; färbt Baumwolle blau. Zwischenkörper aus Diaminoresorcin: Alkali: blauviolett Säuren: fuchsinrot } lösl.
D. 127 312 Erloschen.	74. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1900. **A. M.:** Der Schwefelfarbstoff des Vidal-Patentes 98 437 (siehe Nr. 69). **$Na_2S + S$.** (25 Na_2S + 10 S + 10 Subst.) 24 Std. am Rückflußkühler oder bei 140° eintrocknen. Mit Salzsäure oder Luft aus seiner Lösung fällbar.	*Grünlich blauschwarz.* Na_2S: grünschwarz. NaOH: blauschwarz. H_2SO_4 und Oleum kalt unlöslich, warm wenig trüb blau bzw. braunviolett.

Anmeldung St. 6281 E. 2195/00 F. 296810 F.. 333096 Versagt 1902.	75. *W. Stolaroff, Moskau.* 1900. A. M.: Dinitrophenol [128]. **Na_2S + S.** Auf 1 Mol. Dinitrophenol müssen wenigstens 4 Atome S verwendet werden. Bei 115 bis 120° eintragen, in offenen oder geschlossenen Gefäßen bis zum Aufhören der NH_3-Entwicklung erhitzen, dann bei 150 bis 200° eintrockn.	*Schwarz.* H_2SO_4: unlöslich.
D. 117921 E. 10843/00 F. 301240 Erloschen.	76, *Aktiengesellschaft Berlin.* 1900. A. M.: Diaminophenol [111]. **Na_2S + S.** (60 Na_2S + 32 S + 124 Subst.) gibt am Rückflußkühler ein Leukothionolin (S. 70).	*Kein Farbstoff.*
D. 136016 E. 26465/01 Z. f. Farb.-Ind. 3, 324 Erloschen 1906.	77. *Sandoz, Basel.* 1901. A. M.: Dinitrophenol [128]. **Thiosulfat.** (Druckschmelze). (400 Thiosulfat + 92 Subst. + 800 H_2O + 61 NaOH 33%) Autoklav 6 Std. 160 bis 165°. Filtrieren. Die Nitroamino- und die Diaminoverbindungen geben etwas rotstichigere Produkte.	*Schwarz.* Thionalschwarz. H_2O, Soda, Anilin, H_2SO_4: (in letzterer auch bei 100°) unlöslich. NaOH, Na_2S: grünl.-schw. Red.: (Zinkst.) Leukoverb. H_2S-Entwicklung. Färbt direkt, 8% tiefschw.
Anmeldung K. 24400 E. 26379/03 F. 337278 Versagt 1906.	78. *Kalle, Biebrich.* 1903. A. M.: Dinitrophenol [128]. **Na_2S + S.** (34,8 Na_2S_4 + 20,6 Na-Salz als Paste.) Verschmolzen wird mit höchstens Na_2S_4 bei 135° 7 Std. oder 2 bis 3 Std. bei 140 bis 160° eintrocknen oder ausfällen.	*Schwarz.* Thionschwarz.
E. 23740	Vidal. Diaminophenol, schon gebracht.	Gruppe I, Nr. 15.
E. 13035/03 F. 333096 E. 1151/00	79. *Basler Chem. Industrie-Ges.* 1903. A. M.: Dinitrophenol [128]. **Na_2S + S.** (40 Na_2S + 10 S + 10 Subst.) 4 bis 5 Std. 115 bis 120°, bei 140° eintrocknen oder 3 bis 5 Std. bei $2^1/_2$ Atm. unter Druck (110 bis 115°) erhitzen. Vor Beendigung der Farbstoffbildung darf die Schmelze nicht trocken werden.	*Schwarz.* Thiophenolschwarz T extra. Die Nuancen werden grünlicher bei früherer Beendigung der Schmelze bei Zusatz von Kupfersalzen oder von 5% Dinitrochlorbenzol.
E. 17805/03	80. *A. Meyenberg u. Clayton Co.* 1903. A. M.: Dinitrophenol [128]. **Schwefelwasserstoff.** Wird in die unter Rückfluß kochende Lösung von Natriumdinitrophenolat eingeleitet, bis die Farbe stabil bleibt. Auch aus anderen Ausgangsmaterialien lassen sich so schwarze Farbstoffe erhalten (Dinitrokresol [Nr. 97, 98], Diphenylaminderivate [S. 396 ff.] usw.).	*Schwarz.*

Anmeldung Sch. 26 652 Zurückgez. 1908.	81. *W. Schenk, München.* 1906. A. M.: Dinitrophenol [128]. $Na_2S + S$. Wird mit 1,3 bis 1,8 Teilen Polysulfid am Rückflußkühler über 105° gekocht.	*Schwarz.*
E. 26 345/04	82. *R. Holliday, J. Turner, H. Dean.* 1904. A. M.: 2, 4-Dinitro-1-chlorbenzol [123]. $Na_2S + NaOH + S$. (90 Na_2S + 27,5 NaOH (45° Bé) +15 S + 60 H_2O +30 Subst.) 15 bis 30 Std. am Rückflußkühler kochen, den Farbstoff (offenbar aus primär gebildetem Dinitrophenol entstanden) mit Säure ausfällen.	*Schwarz.*
D. 208 377 E. 27 213/06 F. 372 104	83. *Weiler ter Meer, Ürdingen a. Rh.* 1905. A. M.: Dinitrophenol [128]. $Na_2S + S$ (unter Druck) u. z. 1,3 bis 1,5 Mol. Na_2S_4. (140 Na_2S + 56 S + 30 H_2O + 80 Substanz als Na-Salz) innerhalb 30 Min. im Autoklaven auf 130°, 9 Std. bei $1^1/_2$ bis 2 Atm. weiter erhitzen. Ammoniak abblasen. Der Farbstoff resultiert unter diesen Bedingungen in konzentrierter Form. Filtr. Bei höherer Temperatur kürzere Schmelzzeit.	*Schwarz.* Der Farbstoff besitzt größere Farbkraft als anders dargestellte Farbstoffe aus demselben Ausgangsmaterial.
D. 218 517 E. 25 080/07 F. 381 608 A. 904 224	84. *Société Anon. St. Denis u. Vidal.* 1906. A. M.: Dinitrophenol [128]. $Na_2S + S$ (1 Mol. Na_2S_4 + 10% Übersch.) (82 Na_2S wasserfrei + 100 S + 100 Substanz als Na-Salz + so viel Wasser, daß der Siedepunkt von 106 bis 108° erreicht wird) 10 bis 15 Std. Rückfluß. Verdünnen, Farbstoff filtrieren.	*Schwarz.* Schwarzes Pulver frei von Polysulfiden u. Schwefel. H_2O, Oleum von 30% unlöslich. Na_2S: dunkelblau. Färbt: echt blauschwarz.
E. 11 590/09	85. *Claus & Co., Lim., Manchester.* 1909. A. M.: Dinitrophenol [128]. $NaSH + S$ statt $Na_2S + S$, wodurch ein Farbstoff mit besseren Eigenschaften entstehen soll.	*Schwarz.* Grünstichig, nicht rötlich oder bräunlich.
E. 18 756/00 F. 306 358	86. *Levinstein Lim., Manchester* 1900. A. M.: Azofarbstoff aus 13,8 Tl. p- (auch o- u. m-) Nitranilin diazotiert gekuppelt m. o-Nitrophenol [s. 175] allein od. in Gem. $Na_2S + S$. (140 Na_2S + 60 S) 3 Std. 170 bis 180° oder Rückfluß. In der Schmelze entsteht zunächst Dinitrophenol. (S. 174, 450).	*Schwarz.* Vgl. Nr. 449. Der englische Auszug wurde der Vollständigkeit wegen hier noch einmal aufgenommen.

D. 186 860 E. 26 379/03 F. 337 278 E. 18 756/00 Erloschen.	87. *Kalle, Biebrich.* 1902. **A. M.:** Azofarbstoff aus Anilin und o-Nitrophenol (Benzolazo-o-nitrophenol [s. 175]. **$Na_2S + S$.** (42 Na_2S + 8,5 S + 100 H_2O bei 70° + 24,5 Subst.) 5 Std. 120°. Mit Säure fällen. Mit mehr Schwefel entsteht ein grüneres Schwarz. Primär bildet sich in der Schmelze Dinitrophenol.	*Schwarz.* H_2O: unlöslich. Na_2S u. Alkali: blaugrün. H_2SO_4: blauviolett. Färbt reiner wie der Farbstoff E. 18 756/00. Siehe Azofarbstoffe S. 450.
D. 158 927 E. 18 762/97 A. 711 038 Erloschen.	88. *Soc. du Rhône.* 1906. **A. M.:** Dinitrosalicylsäure [123]. **$Na_2S + S$.** (32 Na_2S + 23 Subst. + 10 Soda + 100 H_2O + 15 S) 10 Std. 120° Rückflußkühler. Bei 150° eintrocknen. Mengen variabel.	*Schwarz.* Na_2S: blau löslich.
D. 197 165 E. 21 926/06 F. 371 119 A. 901 970 D. 169 856 = Nitrosophenol bei 250° verschmolzen. Vgl. Nr. 484.	89. *G. E. Junius, Hagen i. W.* 1905. **A. M.:** p-Nitroso-o-kresol [113] (das m-Kresolderivat gibt einen weniger guten Farbstoff). **Na_2S allein, später + S.** (18 Na_2S + 14 Subst. gibt zunächst einen bräunlichen Baumwollfarbstoff als Zwischenprodukt, dieses + 5 S weiter verschmelzen.) Die Bildung von Zwischenprodukt und Farbstoff soll unter 125° erfolgen. Mit Säure ausfällen oder direkt verwendbar.	*Schwarz.* H_2O: leicht löslich. Färbt auch auf Wolle blau bis blauschwarz. Besonders chlorechte Farbst. erhält man bei Ausführung der Schwefelung in 2 Stufen: zuerst stellt man mit wenig Na_2S + S einen violetten Schwefelfarbstoff dar und verschmilzt diesen weiter.
D. 205 882 Zus. 197 165 F. 371 119 Vgl. Nr. 484.	90. *G. E. Junius, Hagen i. W.* 1905. **A. M.:** Nitroso-o-kresol [113] (Na-Salz). **$Na_2S + S$.** (18 Na_2S + 5 S + 50 H_2O + 14 Subst.) 24 Std. Rückfluß. Das braune Zwischenprodukt entsteht auch hier (vgl. Nr. 89), seine Lösung färbt sich bei weiterem Kochen violett und gibt schließlich den grünblauen Farbstoff.	*Schwarz.* Färbt: blauviolette Nuancen; eine grüne Nuance erhaltbar aus dem Ansatz: 32 Na_2S + 12 S + 14 Subst.
Anmeldung F. 12 502 Zusatzanmeldung zu F. 12 163 Zurückgez. 1903.	91. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** p-Aminokresol [115, 116] ($NH_2 : CH_3 : OH = 1 : 3 : 4$). **$Na_2S + S$** (Druckschmelze). In wässeriger Lösung 4½ Std. 175 bis 180°.	*Grünblauschwarz.* H_2SO_4: blau bis blauviolett.
F. 361 940 E. 23 733/05	92. *Vidal. Paris.* 1905. **A. M.:** p-Amino-o-kresol [115, 116]. **$Na_2S + S$.** 36 Std. Rückflußkühler.	*Schwarz.*

D. 127 834 Zus. 124 872 E. 12 076/99 F. 289 128 Zus. R. 4 266/00 E. 12 763/99 Erloschen.	93. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. **A. M.:** 1. Chlorchinonchlorimid [121] oder 2. Chinondichlorimid [121]. **Thiosulfat.** (Kalt gesättigte Thiosulfatlös. + Subst. aus 6-o-Chlor-p-Aminophenol + 200 H_2SO_4 von 33%) wie im Hauptpatent Nr. 33 zum Farbstoff verkocht.	*Schwarz.* 1. In allen Alkal.: braunschw. H_2SO_4: grünschwarz. Red.: (Zinkst.). Leukov. 2. In allen Alkal.: br.-viol.-schwarz, in H_2SO_4: schwarz löslich. Färben: direkt tiefschwarz.
D. 159 725 E. 26 477/04 F. 348 900 A. 712 747 A. 714 542 Erloschen 1906.	94. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1904. **A. M.:** 1, 2, 4 - Diaminophenylrhodanid [152]. S allein. (150 S bei 140° + 50 Subst.) 8 bis 10 Std. 200 bis 240°.	*Gelb.* Na_2S: gelb (Salz fällbar). H_2SO_4: auch warm unlösl.
Anmeldung D. 9682. Zurückgezogen.	95. *Dahl u. Co., Barmen.* 1899. **A. M.:** p - Aminophenolsulfosäure [116]. $Na_2S + S$. Bei 250° eintrocknen.	*Grün.*
D. 95 918	*Bayer, Elberfeld.* 1895. **A. M.:** Oxy- und Dioxysulfosäuren des Benzols [112] und Naphthalins [139].	Siehe Gruppe II, Nr. 144.
D. 97 541	*Bayer, Elberfeld.* 1895. **A. M.:** Aminosulfosäuren des Benzols [112] und Naphthalins [140].	Siehe Gruppe II, Nr. 145.

3. Vier und mehr Substituenten.

D. 135 637 E. 2 149/02 F. 317 936 F. 315 648 E. 18 489/96 D. 125 686—87 D. 126 964	96. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1902. **A. M.:** Nitrosotoluylendiamin [128], 1. allein oder mit Zusätzen, und zwar: 2. Phthal-, 3. Oxal-, 4. Weinsäure. $Na_2S + S$. 1. (250 Na_2S + 100 S + 100 Subst.) bei 180° eindicken, einige Std. im Ofen 200 bis 250°. 2. (360 Na_2S + 100 S + 90 Subst. + 52 Weinstein) 170°, im Ofen einige Stunden 220°.	*Braun.* 1. H_2O: dunkelbraun. 2. H_2O: gelbbraun. 3. H_2O: gelbbraun. 4. H_2O: orangebraun. 1. 2. 4. H_2SO_4: braun. 3. H_2SO_4: gelbbraun. Oxyd: verändert kaum.
D. 129 564 Zus. 127 835 E. 7 076/00 F. 299 721 Zus.	97. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1900. **A. M.:** Dinitrokresol ($CH_3 : NO_2 : NO_2 : OH = 1 : 3 : 5 : 6$ [132]. $Na_2S + S$. Statt 33 Dinitrophenol: hier 35,1 Dinitrokresol, sonst wie Hauptpatent Nr. 72.	*Schwarz.* Na_2S: grünschwarz. Red.: (Zinkst.). Leukoverb.
F. 262 602 E. 29 828/96 A. 596 559 *A. Weinberg*	98. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1896. **A. M.:** Dinitrokresol [132]. $Na_2S + S$. (4 bis 6 Na_2S + 1 bis 3 S + 1 Subst.) 2 Std. 160°.	*Braun.*

D. 121 122 E. 18 826/00 F. 304 784 Erloschen 1906.	99. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1900. A. M.: 2, 4, 6-Trinitrotoluol [132]. $Na_2S + S$. (8 Na_2S + 3 S + 1 Subst. + 10 H_2O) eindampfen, dann längere Zeit 180 bis 220°.	*Braun.* Na_2S: braun löslich.
A. 746 926	100. *E. Cullmann-Schöllkopf, Buffalo.* 1903. A. M.: 1, 2, 6, 4- und 1, 2, 4, 5-m-Toluylendiaminsulfosäuren [128]. $Na_2S + S$. bei 250° eintrocknen.	*Orange bis Gelb.* Auf der Faser diazotierbar.
D. 157 540 F. 315 648 A. 723 448 D. 102 530 D. 121 122 E. 18 489/96 Erloschen.	101. *Kalle, Biebrich.* 1901. A. M.: Triaminotoluol [132] oder Anilinazo-m-toluylendiamin (175). $Na_2S + S$. (80 Na_2S + 30 S + 30 Subst.) bei 110 bis 120° eintragen. Bei 160° erfolgt Anilinabspaltung. Ofen 1 bis 2 Std. 170°, 3 bis 4 Std. 200 bis 220°.	*Braun.* Thionbraun. H_2O: braun, auf Zusatz von NaOH unverändert. Alkohol: schwer gelblichbraun löslich. H_2SO_4: braun. Sehr lichtecht.
D. 116 791 E. 7 332/00 F. 299 755 F. 299 756 Erloschen.	102. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1900. A. M.: Pikramin- oder Pikrinsäure [132]. $Na_2S + S$. (60 Na_2S + 25 S + 14 Subst. + 50 H_2O) 24 Std. unter Rückfluß kochen. Säure oder Luft fällen, mit Na_2S eintrocknen.	*Violettschwarz.* Na_2S: grünschwarz. +NaOH: blauschw. Fäll. H_2SO_4: warm wenig blauschwarz. Oleum: kalt blauschwarz.
D. 129 283 Erloschen 1902.	103. *v. Heyden, Radebeul.* 1900. A. M.: p-Nitro-m-Kresolderivate [132]. (OH : CH_3 : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1:3:6:2:4), (OH : CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1:3:6:4), (OH : CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1:3:6:2:4), (OH : CH_3 : NO_2 : NO_2 : SO_3H = 1:3:6:2:4). Na_2S oder NaOH + S. (100 Na_2S + 20 Trinitrokresol + 50 H_2O reduzieren, dann + 20 S) 200° eintrocknen.	*Braun bis Olivebraun.* H_2O: dunkel-olivebraun. Na_2S: braune Töne. H_2SO_4: hell-dunkelbraun. Färben: in braun-grünlich bis olivbraunen Nuancen. Oxyd: verändert kaum.
D. 110 881 E. 7 348/99 F. 287 722 F. 253 213 E. 17 738/95 E. 22 417/95 Erloschen 1902.	104. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. A. M.: Aminokresolsulfosäure (CH_3 : NH_2 : SO_3H : OH = 1 : 2 : 4 : 5) [132]. $Na_2S + S$. (70 Na_2S + 30 S + 25 Subst.) 140 bis 150° eindicken, 180 bis 200° eintrocknen.	*Braun.* H_2O: gelbbraun. H_2SO_4: braun.
D. 113 945 A. 606 193 D. 97 541	105. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. A. M.: Dinitroxylolsulfosäure [132] (CH_3 : NO_2 : CH_3 : SO_3H : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). $Na_2S + S$. (75 Na_2S + 30 S + 5 H_2O + 25 Subst.) 220° eintrocknen.	*Braun.* Färbt brauner als Farbstoff A. 606 193 aus 2, 4, 1, 6-Dinitrotoluolsulfosäure (Farbenfabr. Elberfeld).

E. 5572/05	106. *Sandoz, Basel.* 1905. **A. M.:** Diformyl-4, 6-diamino-1, 3-xylol (siehe Diformyltoluylendiamin [127]). **S + Benzidin.** 180 bis 220°.	*Gelb.* Der rohe Thiokörper läßt sich teilweise aus kochendem Anilin kristallisieren.
D. 114 529 D. 98 437 D. 27 271 Erloschen 1902.	107. *Badische, Ludwigshafen.* 1899. **A. M.:** 1. Dinitrophenol-p-Sulfosäure [108], 2. Tetranitrooxysulfobenzid [129]. **Na_2S + S.** (500 Na_2S + 150 S bei 100 bis 130° + 100 Subst. ev. + 32 Soda). Eintrocknen.	*Violettschwarz.* H_2O: blauviolett. Oxyd: braun. H_2O_2: verändert kaum. 2. Färbt rotstichiger.
Anmeldung T. 6645 E. 2468/99 E. 3539/99 F. 293 905 D. 95 918 E. 17 738 und 22 417 v. 95 Versagt 1902.	108. *Holliday and J. Turner, Huddersfield.* 1899. **A. M.:** Sulfosäuren des o- und p-Aminophenols [116. 123], der o- und p-Aminosalicylsäure [123] u. der m-Aminobenzoesäure, allein und im Gemenge mit Phenolen, Naphtholen und ihren Deriv. **Na_2S + S.** 160 bis 260°. Das E. P. 2468 beschreibt zugleich die Herstellung der Sulfosäuren durch Erhitzen der Nitroverbindungen mit Bisulfit (Red. u. Einführ. der SO_3H-Gruppe).	*Braune und schwarze Töne.* Vgl. S. 450, Nr. 443
A. 711 038	109. *E. Cullmann-Schöllkopf, Buffalo.* 1902. **A. M.:** Dinitrosalicylsäure [123]. **Na_2S + S.**	*Tiefschwarz.* Na_2S: blaustichig grün. H_2SO_4: dunkelviol. Emuls.
D. 123 694 E. 5880/01 F. 309 322 A. 701 051 Erloschen 1906.	110. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1900. **A. M.:** 1. Chlornitrophenolsulfosäure [131], 2. Dichlornitrophenol [130] oder ein Gemenge beider. **Na_2S + S.** (30 Na_2S + 10 S + 5 bzw. 10 Subst.) bei 160 bis 190° eintrocknen, bis eine Probe schwarz färbt.	*Schwarz.* 1. H_2O: kochend teilw. lösl. 2. H_2O, Soda unlöslich; NaOH z. T. löslich. 2. Gekupfert: die grünschwarze Färb. wird tiefschwarz.
Anmeldung F. 26 042 E. 15 625/09 F. 404 719 A. 935 009 Versagt 1910.	111. *Bayer, Elberfeld.* 1909. **A. M.:** 2, 4-Dinitro-6-Chlor-1-Phenol [130]. **Na_2S + S.** (628 Na_2S + 138 S + 218 Substanz) 16 Std. am Rückflußkühler bei 110 bis 115° kochen.	*Schwarz.* H_2O: unlöslich. H_2SO_4: unlöslich. Na_2S: blaugrün. Färbt: tiefes blumiges Schwarz.

4. Harn- und Thioharnstoffe.

D. 138 104 E. 9619/02 E. 16 931/02 F. 320 701 F. 323 489 F. 295 712 Erloschen 1907.	112. *Kalle, Biebrich.* 1901. **A. M.:** 1. Oxyphenylthioharnstoff [134], 2. Oxythiocarbanilid [134]. **Na_2S + S.** (80 Na_2S + 48 S bei 140° + 16,8 Subst.) 180° eintrocknen. Gelöst + Säure versetzen, bis schwach sauer, vom S filtrieren, Filtrat + Salz.	*Grün.* Thiongrün B. Na_2S: 1. blaugrün. 2. resedagrün. H_2SO_4: beide unlöslich. Chromat: blauer.

D. 127 466	113. *A. Koetzle, Frankfurt a. M.* 1901.	*Braun.*
	A. M.: p-Aminoacetanilidthioharnstoffderivate [133].	H_2O: rötlichbraun.
	Na_2S + S.	H_2SO_4: gelbbraun.
	(6 Na_2S + 2 S + 1 Subst.) 280° (im Öl) eintrocknen.	Oxyd: etwas gelber.
Erloschen.		
D. 166 680	114. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1904.	*Gelb.*
E. 26 361/04	**A. M.:** 1-Acetamino-2, 4-Diaminobenzolharnstoff [133].	Na_2S: gelb.
F. 350 352	**S allein.**	Alkohol: unlöslich.
D. 146 914	(30 S + 10 Subst.) bei schließlich 240° eintrocknen.	H_2SO_4: gelb.
Erloschen.		Färbt: grünstichig gelb.
D. 139 429	115. *Kalle, Biebrich.* 1901.	*Olivegrün bis Braun.*
E. 16 932/02	**A. M.:** 1. m-Phenylen-, 2. m-Toluylendiamindithioharnstoff [133], 3. Dithioharnstoff der 1, 3-Naphthylendiamin-6-Sulfosäure [134].	H_2O: 1. dunkelgrün. 2. rotbraun. 3. braun.
E. 21 800/03	**Na_2S + S.**	Alkalizusatz verändert die Lösungen nicht.
E. 21 945/03	(80 Na_2S + 30 S + 24 Subst.) bei 150 bis 160° eintragen, bei 220 bis 230° eintrocknen. Bei 2. führt Erhöhung der Schmelztemperatur zu einem röteren Farbstoff. (Siehe Berichtigung im D. R. P. 152027.)	Färben: 1. olivgrün. 2. rot-orangebraun 3. tiefbraun.
F. 339 096		Oxyd: Nuancen unverändert, aber echter.
F. 339 103 enthalten Farbstoffe aus Thioharnstoffen		
Erloschen 1907.		
D. 146 914	116. *Kalle, Biebrich.* 1901.	*Grünlich bis Braun.*
Zus. 139 429	**A. M.:** Die Harnstoffe statt der Dithioharnstoffe; sonst wie im Hauptpatent.	H_2O: grünlich bis braun.
E. 16 932/02	**Na_2S + S.**	Färben: rotbraune, grüngraue, olivgrüne Töne.
F. 329 481	(80 Na_2S + 30 S bei 150° + 14 Subst.) allmählich bei 250° eintrocknen.	
Erloschen 1907.		
D. 144 762	117. *Badische, Ludwigshafen.* 1902.	*Gelb.*
	A. M.: m-Toluylendithioharnstoff [133].	H_2O: kalt schwer löslich.
	S allein.	H_2SO_4: gelb.
	(100 S + 50 Subst.) 12 bis 15 Std. 190 bis 220°. Der gemahlene Thiokörper wird mit 250 Na_2S bei 170° eingetrocknet. Mit Polysulfid statt mit S verschmolzen resultiert bei 200° ein gelbbrauner Farbstoff.	Oxyd: Töne werden etwas röter. Vgl. Nr. 382.
D. 153 518	118. *Badische, Ludwigshafen.* 1903.	*Gelb.*
Zus. 144 762	**A. M.:** m-Toluylendithioharnstoff [133].	Na_2S: gelb.
	S + Benzidin.	NaOH: gelb:
	(120 S + 30 Benzidin + 30 Substanz) 130°, dann bei 200 bis 215° eintrocknen.	Aus diesen Lös. mit NaCl, NH_4Cl, CO_2 usw. fällbar.
D. 160 041	119. *Badische, Ludwigshafen.* 1904.	*Gelb.*
Zus. 144 762	**A. M.:** m-Aminotolylthioharnstoff [133].	Wie Hauptpatent.
	S + Benzidin.	
	(120 S bei 140 bis 160° + 30 Substanz + 30 Benzidin) mehrere Stunden 180 bis 200°. Mit Polysulfid verschmolzen resultiert ein rötlichgelber Farbstoff.	

D. 152 027 E. 21 800/03 F. 339 096 D. 130 429 D. 160 041 Erloschen 1906.	120. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1903. **A. M.:** Aminotolylthioharnstoff [133]. **S allein.** (150 S bei 170 bis 180° + 50 Substanz) 8 Std. 240 bis 250°. Direkt verwendbar oder mit Na_2S eintrocknen.	*Orangegelb.* H_2O: unlöslich. Na_2S: konz. } braun. NaOH: „ }
D. 166 864 E. 21 945/03 F. 339 103 A. 773 346 F. 326 113 Erloschen.	121. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1900. **A. M.:** Ein Thioharnstoff des m-Toluylendiamins (molekulare Mengen Base und CS_2) [133]. **S + Benzidin.** (180 S + 30 Subst. + 30 Benzidin) allmählich bei 190 bis 220° eintrocknen. Im Vakuum mit der $2^1/_4$fachen Na_2S-Menge eingetroknet wird der Thiokörper löslich. Variationen von Temperatur und Zeit verschieben nach rot.	*Gelb.* Die Schwefelnatriumschmelze ist alkohollöslich.
D. 171 871 E. 27 292/04 F. 361 502 Erloschen.	122. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1904. **A. M.:** Ein Thioharnstoff des m-Toluylendiamins (2 Mol. CS_2 + 1 Mol. Base) [133]. **S allein oder S + Benzidin.** (60 S + 30 Subst. bei 140°) 5 Std. 210 bis 220°.	*Gelb.* Thiokörper in koch. Na_2S lösl.: goldgelb. Die Lösung gibt + NaOH eine orange Fällung. H_2SO_4: bräunlichgelb. Der Benz.-Farbst. ist grüner.
D. 153 916 A. 760 110 Erloschen.	123. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1903. **A. M.:** Toluylendiharnstoff [133]. **S allein.** (60 S + 20 Subst. bei 170 bis 180° eintragen) 1 Std. 220 bis 230°, 5 Std. 200 bis 210°.	*Orange.* Na_2S: heiß konz. leicht, kalt schwer löslich. NaOH: konz. leicht löslich. H_2SO_4: unlöslich.
F. 326 113	124. *Weiler ter Meer, Ürdingen a. Rh.* 1902. **A. M.:** Verschiedene Einwirkungsprodukte von CS_2 auf m-Phenylen- und Toluylendiamin und ihre Formyl-, Acetyl-, Phthalyl-, Oxalyl- usw. Derivate [133]. **Na_2S + S oder S allein.** 1. (75 Na_2S + 25 S + 15 HCl-lösliches Urat). 2. (2 S + 1 Substanz). Temperaturen über 200°, Polysulfidschmelze bis 300°.	*Gelb bis Braun.* Färben je nach dem Ausgangsmaterial braune, olive, gelbbraune bis gelbe Töne.

II. Gruppe: Naphthalinderivate.

1. Nitronaphthaline.

D. 48 802 E. 14 646/87 F. 193 647 Das Naphthalin u. seine Ind. M. Ballé, Braunschweig. Erloschen.	125. *C. Bennert, Hebburn of Tyne.* 1888. **A. M.:** α-Nitronaphthalin [134]. **S allein.** (200 Nitronaphthalin bei 200 bis 210° + 45 S in kleinen Portionen). Es entweicht SO_2. Das Gemenge blauer und grüner Farbstoffe wird mit Aceton extrahiert. Der Rückstand enthält den grünen Farbstoff (Naphthylthiazin), der mit CS_2 herausgelöst wird.	*Grünes Farbstoffpulver.* Kein Schwefelfarbstoff. CS_2: löslich. Alkohol: unlöslich. Nach D. 49 966 wird der Körper durch Sulfieren mit Oleum alkalilöslich. (Wollfarbstoffe, siehe Nr. 143, D. 194 094.) α-Nitronaphthalin als Gemengebestandteil Nr. 420.
D. 84 989 E. 10 996/93 F. 237 610 A. 545 336 A. 545 337 Cbl. **1861**, I, 989 L'Institut I. Sekt. **29**, 337 D. 88 475 Chem. Ind. **1906**, 7, 525 Erloschen 1905.	126. *Badische, Ludwigshafen.* 1893. **A. M.:** 1, 8-Dinitronaphthalin [135] oder ein Gemenge von 1, 8- und 1, 5-Prod. **Na_2S allein.** 1. In Verdünnung 1 : 120 werden 1 Mol. Dinitrokörper + 3 bis 5 Mol. Na_2S gekocht, angesäuert, 2 Std. weiter gekocht; gibt ein Gemenge der Farbstoffe **B** und **C**. 2. In konz. Lösung 1 : 3 wird 1 Mol. Dinitrokörper mit 2 bis 4 Mol. Na_2S kalt gelöst, angesäuert = Gemenge von **B** und **C**, aber hauptsächlich **C**. **B** ist soda-unlöslich, **C** ist soda-löslich. **C** wird aus der Sodaaufkochung des Gemenges durch Fällung mit Säure erhalten. Mengen und Bedingungen variabel. Über Echtschwarz siehe ferner: S. 72 (Konstitution), 235 (Schmelze), 135 (Organische Ausgangsmaterialien).	*Schwarz* Echtschwarz B. Kupferglänzende Pulver. **B**: NaOH: fast unlöslich. Na_2S: heiß wenig blauschwarz. Kalkwasser unlöslich. H_2SO_4: auch warm unlösl. + Soda + Traubenzucker: schwärzlich grüne Lös. **C** Soda: heiß violett. NaOH: heiß violett. Kalkwasser: heiß violettrot (grüne Fluorescenz). H_2SO_4: schmutziggrün, warm blau, dann rot. Soda + Traubenzucker: violett, dann bläulich. Beide Farbstoffe auch auf der Faser erzeugbar (Seite 361 u. 482).
D. 88 847 E. 22 603/94 F. 243 142 A. 546 576 Erloschen.	127. *Badische, Ludwigshafen.* 1894. **A. M.:** Farbstoff **B** oder **B** + **C** (Nr. 126) oder **B** + **C** + Farbstoff aus 1, 5-Dinitronaphthalin. **NaOH** oder **Na_2S allein.** (200 Paste Farbst. **B** 30% + 98 NaOH 30° Bé) 1 Std. 93°. Die Lösung wird direkt verwendet oder eingedampft. **B** wird dadurch löslich.	*Schwarz.* Echtschwarz BS. H_2O: kalt leicht blauviolett löslich. H_2SO_4: schmutziggrün. Färbt kalt tiefschwarz.

D. 117 188 D. 84 989 F. 247 936 Erloschen.	128. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1898. **A. M.:** 1, 8-Dinitronaphthalin [135]. **$Na_2S + S$.** (500 Na_2S + 65 S + 2500 H_2O + 200 Subst.) 2 Std. bei 50°; rote Lösung filtrieren, Filtrat + NH_4Cl kochen und Luft einleiten. Schwarzen Farbstoff filtrieren. Statt Luft: Säure gibt ungeeigneten Farbstoff. Statt $Na_2S + S$ nur Na_2S: gibt Farbstoff gemengt mit Ausgangsmaterial.	*Schwarz.* Soda: unlöslich. NaOH: rotviolett. Na_2S: blauviolett. H_2SO_4: unlöslich. Wird kalt gefärbt, durch Einlegen der Ware in die Lösung. Sehr luft-, licht-, walkecht.
D. 117 189 D. 92 471 Erloschen.	129. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1898. **A. M.:** 1, 8-Dinitronaphthalin [135]. **$Na_2S + S$.** Ansatz wie Nr. 128. Statt NH_4Cl wird hier Bisulfitlauge zugegeben und unter Lufteinleiten gekocht; nach 12 Std. blaue Lösung mit HCl fällen (bei 60 bis 80°), blauen Farbstoff filtrieren. In Lösung bleibt wenig blauviol. Farbstoff.	*Blau.* Soda: blau Na_2S: blau } leicht löslich. NaOH: violett. H_2SO_4: blaugrün.
D. 117 819 E. 8 873/00 F. 300 420 A. 674 137 F. 300 983 Erloschen.	130. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1900. **A. M.:** 1, 8-Dinitronaphthalin [135]. **Na_2S allein.** Zur Trockne dampfen, im Ofen bei 160 bis 180° eintrocknen. Direkt verwenden.	*Braun.* H_2O: tiefbraun. Alkalien leicht löslich.
D. 125 667 E. 19 271/00 F. 304 981 A. 674 137 Vgl. E. 569/02 1, 5-Dinitronaphth. Nr. 61. Erloschen 1906.	131. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1900. **A. M.:** 1, 8- und 1, 5-Dinitronaphthalin [125]. **$Na_2S + S$ + Zink- (Ce, Al, Fe, La, Di) Salze [246].** (320 Na_2S + 120 S bei 110 bis 130° + 40 Subst. + 30 Cl_2Zn) allmählich 220° (Gefäß schließen). Das Zinksalz kann auch während der Schmelze eingetragen werden.	*Schwarz.* H_2O: teilweise grünschwarz löslich, löst sich während des Färbens allmählich auf, ohne den Färbeprozeß zu stören. Na_2S: violettschwarz. Soda: unlöslich. H_2SO_4: violettbraun.
Anmeldung F. 8 283 E. 11 276/95 F. 246 760 F. 247 936 Versagt 1898.	132. *Bayer, Elberfeld.* 1895. **A. M.:** 1, 8-Dinitronaphthalin [135]. **Na_2S allein oder $Na_2S + S$, NaSH usw.** Erhitzen, bis alles zu einer dunkelblauen Flüssigkeit gelöst ist.	*Blau.* Färbt kalt ein säureechtes, intensives Blau.
Anmeldung D. 8 170 A. 611 112 Zurückgezogen.	133. *Dahl u. Co., Barmen.* 1897. **A. M.:** 1, 8-Dinitronaphthalin [135]. **$Na_2S + S$.** (96 Polysulfid + 30 Subst. + 150 H_2O) Temperaturen über 80°.	*Schwarzblau.* Färbt weniger waschecht und nicht so schwarz wie 84 989. Gekupfert: tiefschwarz sehr echt.

A. 658 286	134. *N. Schwan u. W. Zedel, auf Höchst.* 1900. A. M.: Trinitronaphthalin 1, 3, 8 [138]. $Na_2S + S$.	*Braun.*

Die Farbstoffe der Patente (vgl. auch 90 414 und 91 391):

138 105	*Höchst*	blauer	Farbstoff	aus	1, 5-Dinitronaphthalin
134 705	*Badische*	blauer	„	„	1, 5- „
114 264	„	schwarzer	„	„	1, 8- „
187 912	„	brauner	„	„	1, 8- „
88 236	„	blauvioletter	„	„	1, 8- „
92 471	„	blauvioletter	„	„	1, 8- „
92 472	„	schwarzer	„	„	1, 8- u. 1, 5- „
92 538	„	brauner	„	„	1,5 „

sind Wollfarbstoffe und kommen deshalb hier nicht in Betracht.

Die Schwefelfarbstoffe aus Dinitronaphtalin-Umwandlungsprodukten finden sich in Gruppe VII, S. 454, Dinitronaphthalin als Gemengebestandteil Nr. 430.

2. Oxy-, Dioxy-, Amino- und Aminooxynaphthaline (nicht weiter substituiert).

D. 91 719 Zus. 84 632 F. 236 405 A. 532 484 Erloschen 1904.	135. *Vidal, Paris.* 1894. A. M.: 1, 4-, 2, 6-, 2, 7-Dioxynaphthalin [139], 1, 4-Naphthochinon [139]. Na_2S oder $NaOH + S + NH_3$ (od. Amin). (200 Na_2S + 75 S + 5 NH_4Cl + 100 Subst.) 5 bis 6 Std. bei 175° eintrockn. Unter Druck verschmolz. steigt die Ausbeute u. die Färb. werden blaugrüner.	*Schwarz.* Alkali und Soda löslich. Färben: schwarzgrün. Oxyd: fixiert schwarz bzw. schwarzblau.
D. 101 541 E. 22 417/95 F. 253 216 F. 269 233 F. 283 188 E. 17 018/97 A. 620 428 Erloschen.	136. *Bayer, Elberfeld.* 1895. A. M.: β-Naphthol [138], 2, 7-, 2. 6-, 1, 8-, 1, 5-, 2, 8-Dioxynaphthaline [139]. $Na_2S + S$ oder ähnliches. (5 Na_2S + 2 S + 1 Subst.) 2 bis 3 Std. bei 250°. In H_2O gelöst zur Trockne dampfen. Mengen (ev. auch Zeit und Temperatur) variabel.	*Braun, Grau bis Schwarz.* H_2O: braune, braunschwarze, blaugraue Lösungen. Kalt und heiß färbbar; heiß im K_2CO_3-Bade mit Seifenzusatz: braun, kalt im Na_2S-Bade: tiefbraun bis braunschwarz.
D. 113 333 Zus. 113 332 F. 269 233 und Zus. Erloschen 1903.	137. *Bayer, Elberfeld.* 1897. A. M.: 1, 8-Dioxynaphthalin [139]. $Na_2S + S$. (100 S + 95 konz. Na_2S + 50 Subst. + 95 H_2O) allmählich auf 240°, bis eine Probe in Wasser blau löslich ist. Erkaltet wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers extrahieren, filtrieren, Filtrate + Salz fällen.	*Blau.* H_2O, Soda auch heiß unlösl. Soda + Traubenzucker: braun. NaOH: kochend violettblau. H_2SO_4: langsam löslich. Na_2S konz.: gelbbraun. Färbt im NaOH-Bade: sofort blaue Nuancen, im reduz. Bade (Na_2S usw.) zunächst gelbbraun. an der Luft blau werdend.

D. 113 334 Zus. 113 195 F. 269 234 A. 611 611 D. 90 369 Erloschen.	138. *Bayer, Elberfeld.* 1897. **A. M.:** 1, 8-Aminonaphthol [139]. **Na_2S + S.** (80 Na_2S wasserfrei + 125 S + 50 Substanz als Sulfat) allmählich 200°, dann gemahlen in geschlossenem Gefäß auf 240° (hierbei erfolgt NH_3-Abspaltung) bis eine Probe sich indigblau in Wasser löst. Mit Wasser auslaugen. Filtrate mit Salz, besser mit $ZnCl_2$ fällen. Der Extraktionsrückstand ist ebenfalls ein direkter Baumwollfarbstoff.	*Blau.* Eigenschaften wie die Farbst. des Hauptpat. Nr. 146. Färbt: kalt aus Na_2S-haltigem Bade bräunlich auf die Faser gehend, an der Luft blau; heiß aus Traubenzucker + Soda-haltigem Bade. Die Extraktionsrückstände färben aus Na_2S-haltigem Bade: braun.
D. 151 768 D. 82 748 Erloschen.	139. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1903. **A. M.:** 1-Monacet-2, 4-triaminonaphthalin [139]. **S allein.** (Gleiche Mengen) 5 Std. bei 160°. Mengen variabel.	*Gelb.* Na_2S: kochend goldgelb; gelbgrüne Fluorescenz. H_2SO_4: kalt braunrot.

3. Substitutionsprodukte von Naphthalinsulfosäuren.

D. 98 439 Erloschen 1901.	140. *Kalle, Biebrich.* 1897. **A. M.:** Naphthalinsulfosäuren [141] mit zwei Sulfogruppen in meta-Stellung. Trisulfosäuren: 1, 3, 6; 1, 3, 7; 1, 3, 5 [141, s. 119], Tetrasulfosäure: 1, 3, 5, 7 [141]. **Na_2S + S.** (6 Na_2S + 2 S + 1 Subst. als Na-Salz) 2 bis 3 Std. bei 120 bis 140° eintrockn. Direkt verwenden oder umlösen.	*Schwarz.*
D. 198 049 E. 22 967/07 F. 393 187 Erloschen.	141. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1907. **A. M.:** Naphthalin-α -und β-Mono- [141], 2, 7- und 1, 5-Di- [141] und 1, 3, 6-Trisulfosäure [141]. **Na_2S allein.** (40 Na_2S + 18 H_2O + 22 Subst. als Na-Salz) 8 Std. bei 350°. Direkt verwendb.	*Bronzetöne.*
D. 190 695 E. 9 011/07 F. 386 847 D. 97 541 D. 95 918 D. 129 495 E. 4 708/02 Erloschen.	142. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1906. **A. M.:** 1.) 1, 4- 2.) 2, 8-Naphthylaminmonosulfosäure [140], 3.) 1, 4, 8- [140], 4.) 2, 3, 6- [140], 5.) 2, 6, 8-Naphthylamindisulfosäure [140], 6.) 2, 3, 6- [140], 7.) 2, 6, 8-Aminonaphtholmonosulfosäure [140]. **Na_2S allein.** (90 Na_2S + 15 Subst. als Na-Salz) auf schließlich 300°. Direkt verwendbar oder mit Luft oder Säure fällen.	*Olivenbraun.* Färben: 1. rötlich schwarzbraun. 2. gelblich olivebraun. 3. schwarzbraun. 4. „ 5. gelblich dunkelbraun. 6. dunkelbraun. 7. dunkelolivebraun.

D. 194 094 F. 381 386 Erloschen.	143. *Kalle, Biebrich.* 1907. **A. M.:** α-Naphthylamin-4, 6, 8-trisulfosäure [140]. **Schweflungsmittel verschiedener Art,** wie Na_2S oder NaOH + S, Thiosulfate, Salze der hydroschwefligen, nicht aber der schwefligen Säure. (4000 NaOH 50% + 100 S + 1350 Subst. als Na-Salz bei 140 bis 150° eingetragen.) 150 bis 170° eintrock. Mit HCl fällen, vom S u. d. Aminonaphtholsulfos. filtr., das schwach alk. Filtr. mit Luft fällen.	*Blaue Wollfarbstoffe.* Der Farbstoff scheint keinen Schwefel zu enthalten, wird in Form von Kryställchen erhalten. H_2O: leicht löslich. Alkohol: unlöslich. H_2SO_4: blau. Färbt Wolle aus saurem Bade blau. Mehr S gibt trübe Töne.
D. 95 918 E. 17 738/95 F. 253 213 A. 611 610 A. 611 610 beschreibt den Farbstoff aus α-Naphthol-4-8-disulfosäure. Erloschen 1903.	144. *Bayer, Elberfeld.* 1895. **A. M.:** Oxy- und Dioxysulfosäuren des Benzols [119] und Naphthalins: a) 2, 7-, b) 2, 6-, c) 2, 8-Naphtholmonosulfosäure [139]; d) 2-Naphthol-3, 6-, e) 2-Naphthol-6, 8-, f) 1-Naphthol-4, 8-disulfosäure [139]; g) 1, 8-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure [140], h) Naphthsulton [140]. **Na_2S + S** oder ähnliches. (4 Na_2S + 2 S + 1 Subst. als Na-Salz), wenn bei 140° das Schäumen aufgehört hat, 4 Std. bei 250 bis 260°. Direkt verwenden oder umlösen. Mengen und Temperaturen variabel.	*Braun bis Schwarz.* H_2O: b, c, d, a: rot. e, f, h: orange. g: blau. NaOH: g: blau; a bis h: braun. Soda: a bis h unlöslich; g blau, leicht löslich. H_2SO_4 warm: h: himbeerrot, a bis f: bräunlich. g: violett. Färben: g: schwarz, die anderen braune Töne. Aus kaltem Na_2S oder heißem K_2CO_3 mit Seifenzusatz.
D. 97 541 E. 17 738/95 F. 253 213 A. 611 610 A. 606 193 beschreibt den gelbbraunen Farbstoff aus 2, 4-, 1, 6-Dinitrotoluolsulfosäure (Elberfeld. Farbenfabr.) Erloschen.	145. *Bayer, Elberfeld.* 1895. **A. M.:** Aminosulfosäuren des Benzols [112 u. 116] und Naphthalins: 1) 1, 7-2) 1, 8-Naphthylamin [140]. 3) 1, 5-Nitronaphthalinsulfosäuren [140]. **Na_2S + S.** (4 Na_2S + 2 S + 1 Subst. als Na-Salz innig gemengt.) Bei 150° Reaktion, dann 4 Std. 200 bis 230°. Sonst wie Nr. 144. — Vgl. Anm. F. 9705 Nr. 26.	*Olive, Braun bis Schwarz.* H_2O: 1. 2. grün bis schmutziggrün. Na_2S: 1. 2. grün bis braungrün. NaOH: 1. 2. grün; 3. graubraun. Soda: 1. 2. schmutziggrün. Färben: 1. 2. braunschwarz, 3. braun. [schwarz. Kalt in Na_2S-Lös. gefärbt:
D. 113 195 E. 17 018/97 F. 269 233 u. Zus. A. 614 538 F. 267 361 E. 17 738/95 E. 22 417/95 D. 116 655 F. 267 361 der Comp. Parisienne d. Coul. d'A. von 1897 beschreibt braune u. schwarze Farbstoffe aus ähnlichen A. M. Erloschen.	146. *Bayer, Elberfeld.* 1897. **A. M.:** 1, 8-Aminonaphthol-4-mono- [140], ferner 2, 4- und 3, 6-Disulfosäuren [140] usw. des E. P. 17 738/95. **Na_2S + S.** (81 Na_2S wasserfrei + 75 S + 50 Subst. als Na-Salz) allmählich auf 200°, schließlich bei geschlossenem Gefäß 4 Std. 240°. Gemahlen mit kleinen Mengen H_2O extrahiert; Filtrate mit Cl_2Zn gefällt geben den blauen Farbstoff, die Rückstände färben Baumwolle direkt braun.	*Blau.* H_2O: auch kochend unlösl. Soda: ebenso, mit Traubenzucker jedoch braune Lösung. NaOH (40° Bé): blau. H_2SO_4: schm. blaurot. Na_2S konz.: blau, warm braune Küpe. Färben: In NaOH-Lösung sofort blau; im Na_2S-Bade kalt oder heiß zunächst bräunlich, verhängt werden die Färbungen blau.

D. 113 332 Zus. 113 195 F. 269 233 Zus. F. 267 361 D. 95 918 A. 620 428 In A. 620 428 der Elberfelder Farbenfabriken werden die blauen Farbstoffe aus 1,8-Chlornaphtholsulfosäuren beschrieben. Erloschen 1903.	147. *Bayer, Elberfeld.* 1897. **A. M.:** 1, 8-Dioxynaphthalin-4-mono-[140], ferner 2,4- u. 3,6-Disulfosäure [140] usw. wie in Nr. 144. **$NaOH + S$.** (50 Subst. + NaOH neutralis. + 81 S) bei 200° eintrocknen, dann in geschlossenem Gefäß noch auf 260 bis 270°, bis eine Probe blau in Wasser löslich ist. Gepulvert, mit kleinen Mengen H_2O ausgelaugt, Filtrate + Cl_2Zn gefällt. Die Rückstände sind braune Farbstoffe.	*Blau.* H_2O und Soda: unlöslich. Soda + Traubenz.: braun. NaOH: schwarzblau, H_2SO_4: stumpf blaurot. Na_2S: warm braune Küpe. Färben: heiß in NaOH-haltigem Bade direkt blau; heiß oder kalt aus reduzierendem Bade gelbbraun.
D. 113 333 u. 113 334	*Bayer, Elberfeld.* 1,8-Diolynaphthal. u. 1,8-Aminonaphthol.	Schon gebracht Nr. 137, 138.
D. 113 335 Zus. 113 195 E. 4 818/99 F. 287 682 F. 267 361 Erloschen.	148. *Bayer, Elberfeld.* 1898. **A. M.:** 1, 8-Dioxynaphthalin-4-mono-[140] und 2, 4-Disulfosäure [140] und Körper, welche reduziert in diese übergehen (Nitro-, Nitroso-, Azo- usw. Derivate). **$Na_2S + S$.** (60 konz. Na_2S + 60 S + 30 Subst. als Na-Salz) 200 bis 210°, schließlich in geschlossenem Gefäß 2 bis 3 Std. 240°. Aufarbeitung wie Hauptpatent.	*Violett.* H_2O: unlöslich. NaOH warm: blau bis braunrot. Na_2S warm: blau bis braunrot. H_2SO_4: stumpf blaurot. Färben: Rohschmelze in neutr. Bade: rotbraun; mit Na_2S: graubraun. Farbstoff: violett, im Na_2S-Bade zunächst Küpe.
D. 116 655 E. 18 737/98 E. 24 383/98 F. 283 188 A. 673 388 F. 269 233 Erloschen.	149. *Bayer, Elberfeld.* 1898. **A. M.:** Jene der vorsteh. Patente 113 195, 113 332 bis 334, Zusatz zu F. 269 233, also 1, 8-Naphthalinderivate [135]. **$Na_2S + S$ + Zink oder Zinkverbind.** (87 konz. $Na_2S + 82\,S + 20\,ZnCl_2$ wasserfrei + 132 einer 38 proz. Substanzpaste in 46 NaOH 1 : 3), schließlich bei geschlossenen Gefäßen 4 Std. 240°. Der Zinkzusatz erspart die Extraktionen mit Wasser, da sich nur blauer Farbstoff, keine braunen Nebenprodukte bilden.	*Blau.* H_2O heiß: blau, rötlichgrau bis grünlichblau. NaOH: blau, manche auch grünlich bis rötlichblau. NH_3: blau. H_2SO_4: blaurot. Färben: aus kochend. NaCl oder sodahaltigen Bädern verschieden blaue Nuancen.
D. 122 047 E. 4 818/99 F. 287 682 A. 656 631 Erloschen.	150. *Bayer, Elberfeld.* 1898. **A. M.:** Jene der Patentes D. 113 335. **$Na_2S + S$ + Zinkverbindungen.** (66 konz. Na_2S + 60 S + 30 Subst. + 20 H_2O + 82 NaOH (1 : 3) + 20 Cl_2Zn wasserfrei), sonst wie D. R. P. 116 655.	*Violett.* H_2O: rotviolett. NaOH warm: rotviolett. Na_2S: rotbraun. H_2SO_4: braunrot. Färben: wie 116 655.
E. 13 104/97	151. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1897. **A. M.:** Aminonaphthol-, Dioxynaphthalinsulfosäuren [140] (Nitroso-, Azoverbind. usw.). **$Na_2S + S$.** Auf schließlich 250° erhitzen.	*Braun bis Schwarz.* H_2O: bräunlichgrün.

4. Kondensationsprodukte.

Von Naphthalinderivaten (siehe S. 148).

D. 123 922 E. 18 533/00 F. 304 369 A. 675 585 Erloschen.	152. *Sandoz, Basel.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprodukt von p-Aminophenol [115] und seiner 3-Sulfosäure mit 1, 4-Chlornitro- [137] oder 1, 4, 5- und 1, 4, 8-Chlordinitronaphthalin [134] oder mit 1, 4, 7-Chlornitronaphthalinsulfosäure [138]. **Na_2S + S.** (180 Na_2S + 60 S + 30 H_2O + 60 Substanz) bei 130° reduzieren, 150 bis 160° eintrocknen. Die Schmelze kann durch Auskochen mit Alkohol (S. 219 u. 250) usw. gereinigt werden.	*Schwarze Nuancen.* H_2O: leicht lösl. blaue Töne. +NaOH: bei manchen Farbstoffen blauschwarze Fällung. H_2SO_4: schwer blauschwarz. Färben: schwarze echte Töne. Oxyd: die Farbstoffe aus Mononitrokörpern werden dunkler.
D. 129 738 F. 308 829 Erloschen 1902.	153. *E. Köchlin, Mühlhausen.* 1901. **A. M.:** Kondensationsprodukte von Dinitrochlorbenzol [123] mit 1, 6- und 1, 7-Aminonaphthol [138]. **Na_2S + S.** (3 Na_2S + 2 S + 1 Subst.) Bei 150 bis 160° heftige Reaktion, bei 220° eintrocknen. Direkt verwenden oder Säure fällen.	*Schwarz.* H_2O: grünschwarz. H_2SO_4: dunkelrot. HNO_3: rot. Oxyd: Eisenalaun, Chromat, Chromalaun usw. je 2% mit 2% Essigsäure: verdunkelt die Färbungen.
D. 131 469 F. 308 829 Erloschen 1902.	154. *E. Köchlin, Mühlhausen.* 1901. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol mit Clevesäure (Gemenge von 1, 6- und 1, 7-Naphthylaminsulfosäure) [140]. **Na_2S + S.** (3 Na_2S + 2 S + 1 Substanz). 180°.	*Schwarz.* H_2O: grünschwarz. Soda, Alkalien und Na_2S: leicht löslich. H_2SO_4: dunkelrot. HNO_3: rot. Oxyd: verdunkelt.
E. 26 520/01	155. *R. Holliday a. Sons.* 1901. **A. M.:** Kondensationsprodukte von Dinitrochlorbenzol und Aminonaphtholmonosulfosäure G oder -disulfosäure H [140]. **Na_2S** oder **NaOH + S.** 150 bis 250°.	*Schwarz.*
D. 121 687 Erloschen 1902.	156. *v. Heyden, Radebeul.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprodukte von Dinitrochlorbenzol mit Amino- 1. α- oder 2. β-oxynaphthoesäure [141]. **Na_2S + S.** (100 Na_2S + 40 S + 25 Subst.) 140 bis 160° eintrocknen. Nuancen durch Variation von Mengen und Temperatur variabel.	*Braunrot.* 1. H_2O: rötlichbraun. Na_2S: olivebraun. H_2SO_4: olivegrün. 2. H_2O: intensiv gelbbraun. Na_2S: „ „ H_2SO_4: violettbraun. Oxyd: dunkler braun.

D. 136 618 E. 7 849/02 A. 712 176 Erloschen.	157. *Sandoz, Basel.* 1902. **A. M.:** Kondensationsprodukte von 1, 2-Naphthochinon-4-sulfosäure [139] mit Metanilsäure [116], o- und m-Aminobenzoesäuren, m-Toluylendiamin [126], m-Nitrotoluidinsulfosäuren [128] zu β-Oxynaphthochinonarylimidoverbindungen [187]. **Na_2S + S.** (250 Na_2S + 50 S bei 120° + 50 Substanz) bei 200° eintrocknen, dann einige Stunden im Backofen bei 260 bis 270°. Direkt verwendbar.	*Bronze- bis Dunkelbraun.* H_2O: gelbbraun, NaOH-Zusatz keine Fällung. H_2SO_4: unlöslich. Alkohol: koch. kaum lösl. Färben: aus NaCl-haltigem Bade wasch- und lichtechte Bronzetöne. Oxyd: verändert kaum. Die Toluylendiaminfarbstoffe sind die braunsten und leichtest in H_2SO_4 und Alkohol löslichen.

Indophenole mit Naphthalinkernen siehe Gruppe IV, S. 423.

5. Diphenyl- und Diphenylmethanderivate.

D. 125 699 A. 681 689 Erloschen 1902.	158. *W. Epstein, Frankfurt a. M.* 1900. **A. M.:** o-o'-Dinitrodiphenylderivate mit freien p-Stellungen zu den Nitrogruppen: 1. m-Dinitrobenzidin [142], 2. m-Dinitroanisidin [142], 3. Diaminophenyltolyl, 4. Dinitrodiaminophenyltolyl [142]. **Na_2S + S.** (6 Na_2S + 2 S + 1 Substanz). 210°. Mahlen, in geschlossenen Gefäßen auf 250 bis 270° weiter erhitzen. Direkt verwendbar.	*Schwarz.* H_2O: tief violettschwarz, beim Stehen indigblau. H_2O-Lösung + NaOH oder Na_2S: fuchsinrot, + Bisulfit: grün. Färben: kalt und heiß echt tiefschwarz; 4. färbt oliveschwarz. Oxyd: braunschwarz.
D. 129 147 Zus. 125 699 Erloschen 1902.	159. *W. Epstein, Frankfurt a. M.* 1901. **A. M.:** Tetranitrodiphenyl [142]. **Na_2S + S.** (8 Na_2S + 2 S + 1 Subst.) ab 160° wird die Schmelze braun löslich, bei 245 bis 265° entsteht der schwarze Farbstoff identisch mit Farbstoff 125 699.	*Schwarz.*
D. 126 165 Zus. 125 699 A. 681 689 Erloschen 1902.	160. *W. Epstein, Frankfurt a. M.* 1900. **A. M.:** Tetraalkyldinitrobenzidin [142]. **Na_2S + S.** (6 Na_2S + 2 S + 1 Subst.) allmählich 230°, schließlich bei Luftabschluß einige Stunden 280 bis 290°. Je mehr Na_2S und je höher und länger erhitzt wird, um so dunkler werden die Nuancen.	*Braun.* Graphitglänzende Masse. H_2O: klar gelbrot. Färbt: kalt und heiß ein reines gelbstichiges Braun.

D. 131 874 F. 311 429 A. 681 689 D. 126 165 Erloschen 1902.	161. *W. Epstein, Frankfurt a. M.* 1901. **A. M.:** Tetranitrotetraalkylbenzidin (?) (Tertiäre Benzidine tetranitriert) [142]. **$Na_2S + S$.** (8 Na_2S + 2 S + 1 Subst.) allmählich 280 bis 290°. Je mehr Na_2S, um so brauner wird der Farbstoff.	*Braun.* H_2O: rotbraun, Lös. vorsichtig, + Bisulfit: gelbbraun.
F. 308 564	162. *F. Köchlin, Mühlhausen.* 1901. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Benzidin + Chlordinitrobenzol (in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von NaOH erhalten) [siehe 146]. **$Na_2S + S$.**	*Schwarz.*
D. 139 989 Konstit. S. 82, Schweflung organischer Substanzen S. 20 u. 23. Erloschen 1903.	163. *W. Epstein, Frankfurt a. M.* 1901. **A. M.:** p-p'-Amino- oder Alkylamino- mono- oder -dinitrodiphenylmethanderivate [143] oder die Polynitrokörper der letzteren [143]. **$Na_2S + S$.** (5 Na_2S + 2 S + 1 Subst.); bei 150 bis 170° entsteht zunächst ein säureunechter grünlichschwarzer Farbstoff, der beim Erhitzen auf 240 bis 250° in den echten braunen Farbstoff übergeht.	*Braun.* H_2O: rötlichschwarz, bleibt mit NaOH unverändert. Färben: kalt oder heiß. Oxyd: unverändert.
Anmeldung E. 7865 F. 311 429 Cbl. 1898, I, 1105 Zurückgez. 1902.	164. *W. Epstein u. Rosenthal.* 1901. **A. M.:** Di- und Polynitrotetramethyldiaminobenzophenon [143]. **$Na_2S + S$ + Zinksalze.**	*Olivebraun.*
D. 205 216 J. pr. Ch. **65**, 501 D. 65 739 Erloschen.	165. *B. Rassow, Leipzig.* 1907. **A. M.:** 4 - 4' - Diaminodiphenylmethan, seine Homologen und Derivate, die mindestens 2 freie Wasserstoffatome in den Aminogruppen besitzen [142]. **Schwefelsesquioxyd.** (15 Oleum [25%] + 0,4 Schwefelblumen + 1,5 Subst.) nicht über 40° 4 bis 5 Std., rühren. In 80 H_2O gießen, SO_2 wegkochen, filtrieren, als Paste verwenden.	*Dunkelgrün.* Nur in konz. H_2SO_4 tiefrot löslich. NaOH konz.: teilweise Zersetzung. Na_2S: schmutzig grünblau. Oxyd: verändert die Färbungen in bordeaux- bis ziegelrot.
D. 223 980 E. 2 627/10 F. 414 062 A. 960 652 D. 139 989	166. *Griesheim Elektron.* 1909. **A. M.:** Dinitrodioxydiphenylmethan und Derivate [143]. **$Na_2S + S$** mit oder ohne Kupfersalze. (180 Na_2S + 75 S + 50 H_2O + 15 $CuSO_4$ + 45 Subst.). Nach Beendigung der anfangs heftigen Reaktion mehrere Stunden auf 100 bis 110°, dann eintrocknen, oder mit Luft fällen.	*Braun.* H_2O: als Rohschmelze lösl. Färbt: rötlichbraun mit violettem Überschein. Bei hoher Schmelztemperatur entsteht ein gelberes Braun. Die p-Nitrophenolkörper geben weniger lebhafte Töne.

D. 232 713	167. *Bayer, Elberfeld.* 1910. **A. M.:** Diphenylmethanderivate (bzw. die aus ihnen durch Oxydation erhaltenen Hydrole), die sich von einwertigen Phenolen ableiten, z. B. p-p'-Dioxydiphenylmethan [142], Methanderivate der m-Kresotinsäure [123] usw. **NaOH + S** (ev. + Cu-Salz). (50 NaOH + 60 S + 150 H_2O + 20 Subst.) 260 bis 280°.	*Braun.* Na_2S: tiefblau. Färben: dunkel schwarzbraun und liefern nachoxydiert rötere Töne.

6. Anthracenderivate.

D. 91 508 E. 15 242/95 F. 249 511 A. 597 983 Erhitzt man mit Polysulfiden unter Druck, so entst. H_2O- u. alkaliunlösl. olivebraune Küpenfarbstoffe s. D. R. P. 234 858 = E. P. 1729/11. Erloschen.	168. *Badische, Ludwigshafen.* 1895. **A. M.:** 1, 4'-Di-o-nitroanthrachinon [144] oder das Nitrierungsgemisch des Anthrachinons oder das in ihm enthaltene α-Dinitroanthrachinon [144]. **Na_2S + S.** (250 Na_2S + 75 S + 50 Subst.) erhitzt bis zur Wasserlöslichkeit einer Probe. Die reduzierten Produkte geben dieselben Farbstoffe.	*Schwarz.* Anthrachinonschwarz. H_2O: blaugrün, Prod. aus α: violettblau. H_2SO_4: grauschwarz, α: braunrot. Alkohol: wenig grün löslich. Alkali: leicht löslich. Färbt: direkt tiefschwarz.
D. 95 484 Zus. 91 508 E. 14 918/97 F. 249 511 A. 597 983 Erloschen.	169. *Badische, Ludwigshafen.* 1896. **A. M.:** Alizarin, Anthra- u. Flavopurpurin, Hexaoxyanthrachinon, Anthrachinonmono-, α- und β-disulfosäure, β-Nitroalizarin, β-Dibromanthrachinon [siehe 143]. **Na_2S + S.** (40 Na_2S von 65% Gehalt + 15 S + 10 Subst.) werden erhitzt, bis 2 Proben in Wasser gelöst übereinstimmen. Direkt verwendbar.	*Schwarz.* H_2O: leicht löslich, olive-, gras-, blaugrün, braun- bis grauschwarz. H_2SO_4: braun, violett, schwarz, blauschwarz. Die Farbstoffe aus den Sulfosäuren sind in H_2SO_4 unlöslich.
D. 204 772 E. 10 387/08 F. 390 157 D. 95 484 D. 102 532	170. *Bayer, Elberfeld.* 1907. **A. M.:** Halogenanthrachinone: 1. α-Chlor- [143], 2. 1-Chlor-4-oxyanthrachinon [143], 3. 1-Amino-2, 4-Dibromanthrachinon [143], 4. Bromanthrapyridon [143]. **Na_2S + S.** (50 Na_2S + 6 S + 50 Alkohol + 50 H_2O + 10 Subst.) 4 Std. kochen. Der Farbstoff scheidet sich in Kryst. ab und wird als Leukoverbindung gewonnen.	*Rotgelbe Töne.* 1. H_2O: rot. 3. Na_2S: blau. 4. H_2O: violettrot, beim Stehen blau. Färben: 1. rötlich. 2. lachsrot. 3. rotviolett. 4. orangegelb. 3. u. 4. aus der Küpe färbbar.
D. 206 536 Zus. 204 772	171. *Bayer, Elberfeld.* 1908. **A. M.:** 1) α-, 2) β-Chloranthrachinon, 3) 4-p-Tolylamino-1-chloranthrachinon, 4) 1-Chlor-4-aminoanthrachinon [s. 143]. **Na_2S** allein, gekocht in wässerig alkoholischer Lösung.	*Keine Schwefelfarbstoffe.*

D. 82 748	Nitroacet-α-Naphthylamin.	Gruppe I, Nr. 17.
D. 102 069	Dioxynaphthalin.	„ VII, „ 450.
D. 139 429 D. 146 914	1, 3-Naphthylen-6-Sulfosäureharnstoff	„ I, „ 115. „ I, „ 116.
D. 98 437	Dinitronaphthalin.	„ I, „ 69.
D. 90 369	Nitroso- und Aminonaphthole.	„ I, „ 1.
D. 102 069	Dioxynaphthalin Azokörper.	„ VII, „ 450.
D. 82 748	Diacetdinitrobenzidin.	„ I, „ 17.
E. M 569/02	1, 5-Dinitronaphthalin.	„ I, „ 61.

III. Gruppe: Diphenylamin I.

[Nitrierte Diphenylaminderivate; ferner Indazol- und Diphenyl-p-phenylendiaminabkömmlinge (Chlordinitrobenzoldarstellung S. 123).]

1. Dinitrochlorbenzol-Kondensationsprodukte mit zweifach substituierten Benzolderivaten.

(Oxydinitrodiphenylamin als Gemengebestandteil siehe Gruppe VI, Abtlg. 7.)

D. 103 861
E. 25 234/97
F. 271 909
A. 610 541
Ö. 3 224/97
R. 2 637/99

Ber. **28**, 2973
F. 299 756
Chem.-Ztg. **1899**, 744, 909; **1900**, 493; Ch. Ind. **1900**, 5; **1901**, 52; **1902**, 347.

172. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1897.
A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Aminophenol (p-Oxy-o'-p'-dinitrodiphenylamin) [146].
$Na_2S + S$.
(75 Na_2S + 30 S + 15 Subst.) allmählich auf 140°, einige Stunden halten, bei 160° eintrocknen. — Schmelzen mit demselben Ausgangsmaterial sind in den folgenden Patenten enthalten; siehe auch Gruppe VI, Abteilung 6. Ferner S. 5, 11, 72, 85, 218, 244, 299.

Schwarz.
Immedialschwarzmarken (z. B. V extra). Immedialblaumarken C, CB, CR.

Färbt: direkt tief blauschwarz, kann im gleichen Bade weiter gefärbt werden, ohne daß die Nuance der folgenden Färbungen Unterschiede zeigt.
Oxyd: H_2O_2 blau.

D. 132 424
E. 5 385/00
F. 298 075 Zus.
A. 665 726

F. 284 387
F. 298 075
Zus. v. 12. 3. 1902 enthält den S.-F. des Indophenols, aus Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure + Phenol.
Reinigung: siehe E. 9968/02 (S. 249 u. Nr. 517).

173. *Basler Chem. Ind. auf Cassella.* 1900.
A. M.: 1. Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol mit Aminophenol. (Dinitrooxydiphenylamin [146]) od. 2. Indophenole aus p-Aminophenolen + Diaminen, z. B. m-Toluylendiamin [126].
Na_2S_4 fest + Spiritus unter Druck.
(10 Oxydinitrodiphenylamin oder sein partielles Reduktionsprod. + 50 bis 60 Spiritus + 18 festes Na_2S_4 ohne H_2O) 3 bis 4 Std. im Autoklaven auf 135 bis 145° (I) oder 5 Std. auf 160 bis 170° (II) Kalt absaugen, mit Alkohol farblos waschen (Oxydationserscheinungen S. 228 und das folgende Pat.). Der Farbstoff ist im Rückstand, im Filtrat sind die verunreinigenden braunen Schwefelfarbstoffe.

Violettblaue bis blauschwarze Nuancen.
Kupferglänzende dunkle Pulver.
H_2O: unlöslich.
Na_2S: violettblau; aus der Lösung fallen mit CO_2, Säure usw. veränderliche Niederschläge.
NaOH: fast unlöslich.
β-Naphthol: 1. rotviol. lösl., 2. unlöslich.

1^I färbt 2% dunkel violettblau, 5% schwarz blauviolett.
Diese Töne geben mit Braun und Grün nuanciert ein tiefes Schwarz.
1^{II} = säureechtes Grau, das oxyd. unveränd. bleibt.

D. 137 784 Zus. 132 424 F. 298 075 Zus. F. 350 096 verwendet: ozonisierte Luft, Na_2O_2, Hypochlorite usw. zur Oxydation.	174. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1900. A. M.: Wie im Hauptpatent. Nachbehandlung der erhaltenen Farbstoffe mit Oxydationsmitteln, z. B. 23 T. Farbstoff 1 (I) in H_2O-Suspension + doppeltem bis dreifachem Gewicht H_2O_2 verrührt, bis die gewünschte violettere Nuance erreicht ist. Ebenso wirken ozonisierte Luft, Wasserdampf usw. (vielleicht erfolgt Abspaltung von NH_2-Gruppen).	*Violett.* Na_2S: rötlichblau. H_2SO_4: blau. Phenol: violett. β-Naphthol: blau. Benzol, Ligroin, CS_2: schwer löslich. Wasch-, licht- und auch chlorecht.
E. 7 477/00 F. 299 756	175. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1900. Immedialschwarzbildung am Rückflußkühler.	*Schwarz.*
Anmeldung F. 12 163	*Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. Immedialschwarzbildung unter Druck.	*Schwarz.* Schon gebracht in Gruppe I, Nr. 28.
Anmeldung B. 29 055 E. 18 897/01 F. 313 773 A. 692 174 Versagt 1903.	176. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Aminophenol [115]. **NaOH + S + Cu-Salze.** (46 NaOH + 42 S + 30 Subst. + 11 $CuSO_4$ + 120 H_2O) allmählich auf 200°, dann eintrocknen. Siehe Nr. 216.	*Schwarz.* H_2O: tiefblau. Alkohol: grün löslich. Färbt: grünlichschwarz. Oxyd: H_2O_2 verändert den Farbstoff auf der Faser nicht.
Anmeldung C. 10 475 E. 7 822/02 F. 320 369 Versagt 1905.	177. *Chem. Werke Dr. Byk, Berlin.* 1902. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Aminophenol [115]. **Na_2S + S + Fe-Salze.** (100 Na_2S + 41,5 S + 100 H_2O + 20 Subst. + 5,65 kryst. Eisensulfat) bei 160 bis 180° eintrocknen. Aus der alkalischen Lösung durch Luft fällbar.	*Blauschwarz.* Soll luft- und lagerechter sein wie Imm.-Schwarz. Oxyd: Chrom bläulicher; H_2O_2 zerstört den Farbstoff.
Anmeldung W. 16 004 F. 297 483 Versagt 1905.	178. *J. Weißburg, Karlsruhe.* 1900. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Aminophenol partiell reduziert (gibt p-Nitro-o-Amino-p'-oxydiphenylamin [115, siehe 111]). **Na_2S + S.** (2 Na_2S + 0,8 S + 1 Reduktionsprodukt) 110 bis 180° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: dunkelblau. Na_2S: rötlichblau. Färbt: blauschwarz. Oxyd.: lebhaftes Blauviolett.
Anmeldung K. 20 173 Zurückgez. 1901.	179. *A. Koetzle, Frankfurt a. M.* 1900. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Aminophenol, am Stickstoff acetyliert [149]. **Na_2S + S.** Bei 200° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2SO_4: wenig l. grünblau. Oxyd: H_2O_2 oder gedämpft blau. Cu oder Cr: blaues Schwarz.

D. 113 418 F. 292 793 Zus. A. 639 806 Erloschen 1901.	180. *Farbw. Mühlheim, vorm. Leonhardt.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + o-Aminophenol [116] (o-Oxy-o'-p'-dinitrodiphenylamin). **Na_2S + S.** (60 Na_2S + 20 S + 10 Subst. + 40 H_2O) 150° eintrocknen. Direkt verwendbar.	*Schwarz.* H_2O: blauschwarz. Oxyd: verändert kaum. Siehe Nr. 201 u. 202.
D. 194 198 E. 14 746/07 F. 379 416 D. 113 418	181. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1907. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + o-Aminophenol [116]. **Na_2S + S + Cu-Salze.** (340 Na_2S wasserfrei + 680 H_2O + 120 S + 100 Subst. + 40 $CuSO_4$ in H_2O gelöst) 24 Std. Rückfl. m. Luft fällen. Das Kupfer kann auch spät. eingetragen werden.	*Braun.* Färbt rotbraune Töne. Durch Veränderung der Schmelzbedingungen kommt man zu gelberen Färbungen.
D. 105 632 D. 134 704 D. 140 610 Erloschen 1902.	182. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1898. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + Anilin = Dinitrodiphenylamin, dieses nitriert gibt Trinitrodiphenylamin [109] (siehe folg. P.). **Na_2S + S.** (40 Na_2S + 30 S + 10 Subst.) bei 140 bis 160° eintrocknen, dann noch einige Zeit auf 220 bis 240° (ca. 2 Std.).	*Schwarz.* H_2O: leicht löslich. Färbt: aus kaltem und heißem Bade.
D. 134 704 D. 105 632 D. 140 610 Erloschen 1907.	183. *Kalle, Biebrich.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Phenylendiamin [118]. **Na_2S + NaOH + S** (nach D. 105 652 führt Na_2S ohne NaOH zu unlöslichen Farbstoffen). (30 NaOH [40°] + 80 Na_2S + 30 S + 100 H_2O + 30 Subst.) 150°, 4 bis 5 Std.	*Schwarz.* H_2O: tiefgrün. H_2SO_4: schwärzlich grün, während der Farbstoff des Pat. 105 632 in H_2O auch + Na_2S nur teilweise, in H_2SO_4 aber unlöslich sein soll.
D. 144 119 E. 11 733/01 F. 310 713 u. Zus. A. 764 733—735 Ö. 16 886 D. 105 632 D. 134 704 F. 310 713 Zus. geht vom part. red. Produkt Diaminonitrodiphenylamin aus; es kann auch aus Rückflußkühler verschmolzen werden. Erloschen.	184. *Lauch u. Weiler ter Meer, Urdingen.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Phenylendiamin [118]. **Na_2S + S + Glycerin.** (180 Na_2S + 60 S + 60 H_2O + 15 Glycerin + 36 Subst.). Bei 150° tritt NH_3 aus unter spontaner Temp.-Erhöhung auf 160°. Es entstehen 3 Farbstoffe: 1. bei 160° Dunkelblau, 2. bei 160 bis 180° Schwarz, 3. bei 240° Olive; ohne Glycerin unter allmählichem Erhitzen auf 180° erhält man (1) nach ½ bis 1 Std., (2) nach 2 Std. Eingedickt in den Ofen von 150 bis 160° gebracht: (1) in 3 Std., (2) in 5 bis 6 Std. Olive bildet sich bei Glyceringegenwart überhaupt nur schwierig.	*Dunkelblau, Schwarz.* Auronalschwarzmarken. 1. H_2O: schwarzblau. Na_2S: violett (Küpe). H_2SO_4: rötlichblau. 2. H_2O: stumpfgrün. Na_2S oder NaOH: blauer, erwärmt: schwächer. H_2SO_4: schwerer löslich, blau bis stumpfgrünblau. 3. H_2SO_4: unlöslich. Färben: 1. dunkelblau kalt oder heiß aus soda- und Na_2S-haltigem Bade. 2. aus selbem Bade: schwarz. Chromiert: blauer u. echter. Cr + Cu: voller. Färbungen bronzieren nicht, der 1. Zug ist genügend stark.

D. 147 635 Zus. 144 119 E. 19 267/01 F. 310 713 Zus. A. 764 734 Anmeldung L. 15 815 Verfahren zur Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe wurde sofort nach der Auslegung zurückgezogen. Erloschen.	185. *Lauch u. Weiler ter Meer, Urdingen.* 1901. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Phenylendiamin[118]. **Na_2S + S + Glycerin.** (180 Na_2S + 60 S + 60 H_2O — (oder 180 NaOH + 84 S) — + 36 Glycerin + 36 Subst.). Bei 135° nach 8 bis 12 Std.: blauer F. (1), nach 15 bis 20 Std.: schwarzer F. (2), länger erhitzt: ev. olive (3). Unter Rückfl.: nach 20 Std. (1), nach $1^1/_2$ bis 2 Tagen (2). Ohne Glycerin entsteht unterm Rückflußkühler der schwarze F. in 30 Std., bei 115 bis 125°.	*Dunkelblau bis Schwarz.* H_2O, l.: violettrot. Na_2S: violettrot, warm unverändert. H_2SO_4: löslich. Färben: blau bis schwarz. Oxyd: 1. echter, 2. blauer. Sie färben röter, unterscheiden sich durch Löslichkeiten und Aussehen (viol. Pulver) von den Farbstoffen des Hauptpatentes (dunkle Pulver).
D. 125 584 Ch. Ind. **1902**, 374 Erloschen 1903.	186. *Kalle, Biebrich.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Phenylendiamin = Dinitroaminodiphenylamin; dieses + Sulfit gibt eine Sulfosäure [149]. **Na_2S + S.** (80 Na_2S + 30 S + 100 H_2O + 40 Sulfos. in 80 H_2O) bei 140 bis 160° eintrocknen.	*Braun.* Sulfanilinbraun. H_2O: violettschwarz. +NaOH: braun. H_2SO_4: schmutzig schwarzbraun.
D. 109 353 E. 8 398/99 F. 288 135 Erloschen.	187. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprodukt [149] von Chlordinitrobenzol + p-Phenylendiaminsulfosäure [118]. **Na_2S + S.** (50 Na_2S + 30 S + 10 Subst.) 140 bis 180°, zuweilen Wasser zusetzen. Zunächst erfolgt Reduktion der NO_2-Gruppen. Bei längerem und höherem Erhitzen entsteht ein wertloser, grauschwarzer Farbstoff.	*Blauschwarz.* In H_2O ist der fertige Farbstoff blaugrün, während der Schmelze zuerst rotbraun, dann violett bis blaugrün löslich. H_2SO_4 und Alkalien: grün bis blau.
D. 101 862 E. 13 167/98 Ö. 48/4903 Erloschen 1902.	188. *Dahl u. Co., Barmen.* 1898. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + m-Aminobenzolsulfosäure [116]. **Na_2S + S.** (60 Na_2S + 8 S + 5 H_2O + 12 Subst.) nach erfolgter Reaktion bei 200 bis 220° eintrocknen.	*Schwarz.* Baumwollschwarz. H_2O: grünlichschwarz. (Vidalschwarz löst sich flaschengrün, Imm.-Schwarz: blau.) Oxyd: verändert nicht.
D. 105 058 Zus. 101 862 Erloschen 1902.	189. *Dahl u. Co., Barmen.* 1898. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Aminobenzolsulfosäure [112]. **Na_2S + S.** (60 Na_2S + 8 S + 10 Subst.) nach erfolgter Reaktion auf 160°, dann höher, die Masse wird bei 220 bis 240° wieder flüssig; nunmehr erst eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: schwarzgrün. Färbt: kohlschwarz, absolut walkecht. Oxyd: Nuancen und Echtheiten bleiben unverändert.

D. 117 066 E. 8 532/99 F. 288 560 A. 653 670 Erloschen 1904.	190. *Bayer, Elberfeld.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol +: 1. p- [119], 2. m-Aminodimethylanilin [119], 3. Monomethyl-p-phenylendiamin [159]. 4. o-Aminodimethylanilin [159]. **Na_2S + S.** (75 Na_2S + 30 S + 15 Subst.) 150 bis 160° eintrocknen, dann noch 1 Std. 280 bis 290°.	*Olivegrün.* 1. Na_2S: gelbolive. 2. Na_2S: bräunlich olive. 3. Na_2S: gelbolive. 4. Na_2S: olive. NaOH: 1. 3. 4. grasgrün. 2. olive. Soda, NH_3: alle olive.

2. Chlordinitrobenzol und dreifach substituierte Benzolderivate.

D. 109 353	Chlordinitrobenzol + p-Phenylendiaminsulfosäure.	Schon gebracht Nr. 187.
D. 107 971 Erloschen.	191. *Kalle, Biebrich.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + 1, 2, 4-Diaminophenol (oder Nitroaminophenol) [111]. **Na_2S + S.** (80 Na_2S + 30 S + 30 Subst.) 150 bis 160° allmählich eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: leicht löslich. Alkohol: sehr schwer. H_2SO_4: dunkelgrün löslich.
D. 104 283 Zus. 103 861 E. 25 234/97 F. 271 909 Zus.	192. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1898. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Dinitrochlorbenzol + m - Aminokresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) [115 u. 116]. **$Na_2S$ + S.** Wie im Hauptpat. Nr. 172.	*Schwarz.* Färbt blauer wie Immedialschwarz.
A. 660 067	193. *A. Weinberg, Frankfurt a. M.*[1] 1899. **A. M.:** Das Kondensationsprodukt des D. R. P. 104 283 weiter nitriert und verschmolzen. [1] übertragen auf *Cassella.*	*Braun.* Siehe D. R. P. 111 789. Läßt sich auf der Faser diazotieren und entwickeln.
D. 194 199	194. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1907. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + 2-Amino-4-methyl-1-phenol [115]. **Na_2S + S + Cu-Salze.** (390 Na_2S wasserfrei auf 790 H_2O + + 120 S + 100 Subst. + 50 $CuSO_4$) 24 Std. Rückflußkühler. Verdünnen, filtrieren, Filtrat mit Luft fällen.	*Gelbbraun.* Vgl. Anmeldung F. 12 163, Nr. 28.
D. 110 360 E. 9 514/99 F. 288 545 Erloschen 1906.	195. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + Nitro-p-phenylendiamin [125]. **Na_2S + S.** (30 Na_2S + 15 S + 10 Subst.) 6 bis 8 Std. bei 150 bis 180° eintrocknen.	*Rotbraun.* In H_2O, Alkalien, Schwefelalkalien leicht mit violetter indaminähnl. Farbe löslich.

D. 129 885 F. 286 813 A. 667 689 R. 4 274/00 D. 108 872 Anm. A. 6120 Ch.Ind. **1902**, 347 Erloschen.	196. *Kalle, auf Cassella.* 1899. **A.M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + Aminosalicylsäure (NH_2 : OH : COOH = 1 : 4 : 3) [123]. **Na_2S + S.** (80 Na_2S + 30 S + 30 Subst. als Na-Salz). Bei 150° eintrocknen.	*Schwarz.* Sulfanilinschwarz G. H_2O: grün. NaOH: in reinem Zustande leicht löslich. H_2SO_4: schwer schmutzig grünblau. Oxyd: verändert kaum.
D. 112 182 F. 292 621 (enthält die Farbstoffe aus o-Oxydinitrodiphenylamin und seiner Sulfosäure) Ch.-Ztg. **1900**, 905 Cbl. **1900**, II, 1041 Ch.Ind. **1902**, 347 Erloschen 1902.	197. *Bayer, Elberfeld.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + o-Aminosalicylsäure (NH_2 : OH : COOH = 1 : 2 : 3) [123]. **Na_2S + S.** (40 Na_2S + 30 S + 20 H_2O + 20 Subst.) 140 bis 150° bis fest, dann noch 10 Std. auf 150 bis 160°.	*Schwarz.* Katigenschwarz. H_2O: grünstichig blauschw. NaOH (30%): rotviolett. Na_2S: blauschwarz. Anmeldung F. 12 163 (dasselbe Ausgangsmaterial) schon gebracht, Nr. 28.
Anmeldung A. 6120 E. 12 763/99 F. 284 170 A. 628 608 und 628 609 R. 3 621/00 Zurückgezogen.	198. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1898. **A.M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Aminosalicylsäure (NH_2 : OH : COOH = 1 : 4 : 3) [123] = m-Dinitrophenyl-p-aminosalicylsäure. **Na_2S + S.** (5 Na_2S + 2 S + 1 Subst.) Über 140° eintrocknen.	*Schwarz.* E. 12 763/99 geht auch von der p-Aminophenol-o-sulfosäure aus (vgl. Nr. 199). Der F. löst sich in H_2O u. H_2SO_4 (konz.) mit viol.-schwarzen Färb., er färbt blauschwarz.
D. 143 494 F. 311 517 F. 283 559 Erloschen 1907.	199. *Kalle, Biebrich.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + Aminophenolsulfosäure (NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 4 : 2) [116]. **Na_2S + S.** (80 Na_2S + 30 S + 50 H_2O + 40 Subst.) bei 120° eindicken, bei 130 bis 150° trocknen.	*Schwarz.* H_2O: grünblau, + NaOH: blauer Farbenumschlag. H_2SO_4: warm grünblau. Zieht langsam auf, ist nicht luftempfindlich, intensiver und gibt reinere blaue Nuancen als F. 283 559.
D. 113 795 E. 20 942/99 F. 292 793 A. 644 959 D. 85 330 F. 283 559 D. 103 861 Erloschen.	200. *Badische, Ludwigshafen.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + o-Aminophenol-p-Sulfosäure [116]. **Na_2S + S.** (150 Na_2S + 40 S + 10 H_2O + 42 Subst. 160 bis 170° eintrocknen.	*Grünschwarz.* H_2O: grün. Oxyd: verändert die licht-, säure-, seifen- und alkaliechten Töne nicht.

Anmeldung B. 29 054 E. 11 624/01 F. 311 438 D. 113 795 Versagt.	201. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + o-Aminophenol-p-sulfosäure ($NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 2 : 4$) [116]. **$Na_2S + S + CuSO_4$.** Bei 130 bis 140° dick, bei 200 bis 220° eintrocknen.	*Schwarz.* Oxyd: keine Veränderung. Der Farbstoff ist verschieden von dem ohne Kupfersalze dargestellten D. 113 795. Siehe Nr. 180.
Anmeldung B. 29 580 Zus. B. 29 054 E. 11 624/01 Versagt.	202. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + o-Aminophenol-p-sulfosäure [116]. **$Na_2S + S$ + Cu-Metall.** 1 Std. 130 bis 140°, bei 200 bis 240° eintrocknen.	*Schwarz.* Siehe Nr. 180. Der Unterschied gegen Nr. 201 besteht nur in der Verwendung met. Kupfers gegen jene von Kupfersalzen.
D. 113 515 E. 2 531/00 F. 296 988 A. 651 077 Erloschen 1903.	203. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + 1-Amino-3-chlor-6-phenol [116]. **$Na_2S + S$.** (50 Na_2S + 20 S + 15 H_2O + 10 Subst.) Einige Stunden 140 bis 150° eintrockn.	*Schwarz.* Na_2S: blaugrün. NaOH: braunviolett. H_2SO_4: braungrün, erwärmt violettschwarz. Red. (Zinkstaub): Küpe. Oleum: schwarzgrün.
D. 121 462 E. 19 667/00 F. 305 031 D. 113 515 Erloschen.	204. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + 1-Amino-3-chlor-6-phenol [116]. **$Na_2S + S$.** (90 Na_2S + 31 S + 90 H_2O + 30 Subst.) 24 Std. Rückflußkühler kochen. Mit Luft fällen. Je mehr Polysulfid, desto bräunlichröter der Ton, je länger erhitzt oder je weniger Polysulfid, um so violetter.	*Violettschwarz.* Na_2S: dunkelrotviolett. +NaOH: rötlicher. H_2SO_4: violettschwarz. Der Unterschied der beiden Patente Nr. 203 u. 204 besteht nur in der Schmelzmethode (Eintrocknen u. Rückschlußkühlen).
D. 128 725 E. 330/01 F. 306 876 für Kochung; F. 296 988 für Schmelze F. 336 630 F. 292 793	205. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1900. (*Auf Cassella übertragen.*) **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + 1-Amino-3-chlor-4-phenol [116]. **$Na_2S + S$.** (150 Na_2S + 60 S + 180 H_2O + 31 Subst.) 40 St. Rückfluß. Farbenwechsel von rotbraun über olivgrün nach blauschwarz. Fällen mit Salz, Säure, CO_2 oder Luft.	*Schwarz.* H_2O: blauschwarz. +NaOH: indigblau. Färbt: grünstichig schwarz. Oxyd: H_2O_2 verändert nicht (Unterschied von Immedialschwarz). F. 336 630 verschmilzt o-p-Dinitro-p'-oxy-m'-m'-dichlordiphenylamin.
F. 343 282 Vgl. D. 110 360: rotbraun; D. 144 199: schwarz.	206. *Oehler, Offenbach a. M.* 1904. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + Chlor-p-phenylendiamin [124]. **$Na_2S + S$ + Glycerin.** (540 Na_2S + 150 S + 100 H_2O + 60 Glycerin + 180 Subst.) 2 Std. 150°.	*Schwarz.*

3. Thioharnstoffe und Anhydroverbindungen von Dinitrodiphenylaminderivaten.

D. 139 099 E. 19 332/01 F. 314 570 A. 695 533 A. 695 534 D. 132 424 D. 140 792	207. *Kalle, Biebrich.* 1901. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Aminophenol, partiell reduziert zu Nitroaminooxydiphenylamin, dieses + CS_2 gekocht = Thioharnstoff [134]. $Na_2S + S$. (40 Na_2S + 24 S + 5 Thioh.) 145° 10 Std. eintrocknen. Aus der Lösung durch 36- bis 50stündiges Lufteinleiten fällbar.	*Blau.* Thionblau B. H_2O: grünblau. Na_2S: blau, küpt warm. H_2SO_4: grünblau. Färbt: blaugrün. Oxyd: H_2O_2 reinblau. Nachbehandlung mit Zinntetrachlorid erhöht die Echtheit. Chromat wird zur Nachbehandlung nicht verwendet.
D. 139 679 Zus. 139 099	208. *Kalle, Biebrich.* 1901. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + 1-Amino-4-oxy-3-benzolsulfosäure [116] oder Carbonsäure [123], partiell reduziert + CS_2 gekocht = Thioharnstoff [134]. $Na_2S + S$. (40 Na_2S + 24 S + 5 Thioh.) 10 Std. 150° eintrocknen oder umlösen.	*Graublau.* Na_2S: blau, nicht klar löslich, erwärmt: Küpe. Graublaue Färbungen. Oxyd: H_2O_2 und Zinntetrachlorid: reinblau. Chromat: grünblau echter. Auch die Nuancen sind grüner als der Farbstoff des Hauptpatentes.
D. 148 341 Zus. 139 099	209. *Kalle, Biebrich.* 1902. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzoesäure + p-Aminophenol, partiell reduziert + CS_2 = Thioharnstoff [134], verschmolzen wie der Farbstoff des Hauptpatents.	*Blau.* Na_2S: erwärmt Küpe. H_2SO_4: blau.
D. 148 342 Zus. 139 099	210. *Kalle, Biebrich.* 1902. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Aminophenol völlig reduziert + CS_2 gekocht = Thioharnstoff [134]. $Na_2S + S$. (60 Na_2S + 40 S + 12 Thioh.) 140 bis 145° 5 Std. H_2O lösen + NaOH mit Luft fällen.	*Blau.* Färbt: ein grünliches Blau. Oxyd: H_2O_2 oder Ferricyankalium: Färbungen werden lebhafter.
D. 116 418 Erloschen.	211. *Kalle, Biebrich.* 1900. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + Diphenylthioharnstoff [133]. $Na_2S + S$. (120 Na_2S + 30 S + 30 Subst.) 150° trocknen.	*Schwarz.* H_2O: schwarzgrün. +NaOH: blauschwarz. H_2SO_4: schmutziggrün.

D. 118 079 E. 23 657/99 F. 294 324 Erloschen.	212. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1899. A. M.: Kondensationsprodukt von Dinitrochlorbenzol + Aminoindazol [128]. $Na_2S + S$. (75 Na_2S + 30 S + 15 Subst.) einige Stunden 130°, dann eintrocknen.	*Olivegrün.* Na_2S: dunkelgrün. Soda, Lauge: unlöslich. Sehr licht- und walkechte Töne. Oxyd: keine Einwirkung.
D. 117 820 E. 23 657/99 F. 294 324 Erloschen.	213. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1899. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + Aminoindazol u. nitriert [128 u. 150]. $Na_2S + S$. (100 Na_2S + 15 S + nitrierte Paste aus 15 T. Kondensationsprodukt) 2 Std. auf 160°, dann eintrocknen.	*Gelbbraun.* Na_2S: braun. NaOH: braun. Soda: unlöslich. Oxyd: verändert die lichtechten Färbungen nicht.
D. 121 156 F. 305 968 Erloschen 1904.	214. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1900. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + Azimidoaminobenzol [126]. $Na_2S + S$. (40 Na_2S + 10 S + 10 Subst.) 180° eintrocknen.	*Dunkelolivebraun.* H_2O: olivebraun. H_2SO_4: braun.
D. 175 829 Erloschen.	215. *D. Marron, Charlottenburg.* 1905. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + p-Aminophenol, partiell reduziert und mit organ. Säuren in 1. Methenyl-, 2. Äthenyl-, 3. Benzenylanhydro-p-oxydiphenylamine verwandelt [150]. S + Benzidin. (7 S + 8 Benzidin + 4 Subst.) 220 bis 240°, bis kein H_2S mehr entweicht.	*Gelb bis Grün* Na_2S: 1. und 2. leicht braungelb, 3. schwerer l. H_2SO_4: 1. gelbgrün, 2. rotbraun, 3. schwer lösl. olivegrün. Färben: 1. olivegrün, 2. leuchtend gelb, 3. olivegrün.

4. Chlordinitrobenzol mit vier- und fünffach substituierten Benzolderivaten.

D. 133 940 E. 6 245/99 F. 286 813 Zus. A. 667 689 D. 129 885 Erloschen 1907.	216. *Kalle, auf Cassella.* 1899. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + Amino-o- oder -m-kresotinsäure (CH_3 : OH : COOH : NH_2 = 1 : 2 : 3 : 5 bzw. = 1 : 3 : 4 : 6) [123]. $Na_2S + S$. (80 Na_2S + 30 S + 30 Subst. als Na-Salz) bei 150° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: grünlichschwarz. +NaOH: blauschwarz. Alkohol: wenig löslich. H_2SO_4: braunschwarz. Färben: grün bis blaustichig schwarz.

D. 113 337 E. 20 848/99 F. 293 910 A. 650 292 F. 283 559 Erloschen.	217. *Badische, Ludwigshafen.* 1899. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + Nitroaminophenolsulfosäure ($OH : NH_2 : NO_2 : SO_3H = 1:4:2:6$) [109]. $Na_2S + S$. (150 Na_2S + 60 S + 30 Subst.) 140° eintrocknen oder umlösen, mit Salz oder Säure fällen.	*Braun.* H_2O: rotbraun. Oxyd: dunkelbraun.
E. 7 022/99 F. 287 514	218. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + a) 1-Amino-4-phenol-3-sulfosäure[116]; b) 1-Amino-4-phenol-2-methyl-5-sulfosäure [132]. $Na_2S + S$. (75 Na_2S + 25 S + 30 Subst.) eintrock.	*Braun und Schwarz.* a) färbt schwarz. b) färbt braun.
D. 111 789 E. 13 905/99 F. 290 254 D. 103 861 D. 104 283 Erloschen.	219. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1899. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol mit 1.) Pikraminsäure [133], 2.) p-, 3.) m-Aminophenol [116], 4.) Aminokresol ($NH_2 : OH : CH_3 = 1:3:4$), 5.) Aminokresol 1:4:5; 6.) Aminokresol 1:2:5 [115 u. 116]. Sämtliche Produkte außer 1. nach der Kondensation nitriert [150]. $Na_2S + S$. (60 Na_2S + 15 S + 10 Subst.) 140° eintrocknen.	*Braun.* Färben: 1. kastanienbraun 2. schwarzbraun, 3. gelblichbraun, 4. rehbraun, 5. dunkelbraun, 6. gelbbraun. Oxyd: Chromat hellt auf, Chrom und Kupfer verändern wenig
D. 129 684 Erloschen.	220. *v. Heyden, Radebeul.* 1900. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol mit Salicylsäurederivaten [123] (je 1 Mol. Halogennitrokörper mit): 1. $OH:COOH:SO_3H:NH_2 = 1:2:6:4$ 1 Mol. 2. $OH:COOH:SO_3H:NH_2 = 1:2:4:6$ 1 Mol. 3. $OH:COOH:NH_2:NH_2 = 1:2:4:6$ 1 Mol. 4. $OH:COOH:NH_2:NH_2 = 1:2:4:6$ $^1/_2$ Mol. 5. $OH:COOH:NO_2:NH_2 = 1:2:4:6$ 1 Mol. 6. $OH:COOH:NO_2:NH_2 = 1:2:6:4$ 1 Mol. $Na_2S + S$. (100 Na_2S + 40 S + 25 Subst.) 160° und höher eintrocknen.	*Braun bis Schwarz.* H_2O, Na_2S, H_2SO_4 usw. lösen in verschiedenen blauen, braunen oder dunklen Tönen. Färben: 1. blau, 2. grün, 3. schwarz, 4. schwarz, 5. violettbraun, 6. braunrot. Gekupfert oder chromiert: meist trüber, dunkler, blauer.
E. 357/02	221. *Holliday a. S.* (*Turner u. Dean*). 1902. A. M.: Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + Aminosulfosalicylsäure (nach E. 2468/99), wahrscheinlich ($OH : COOH : NH_2 : SO_3H = 1:2:4:5$. $Na_2S + S$. 2 bis 3 Std. 190°.	*Tiefschwarz.* Vgl. Nr. 108.

E. 19 341/02	222. *Holliday a. Sons.* 1902. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol mit 1, 2, 4, 5- oder 1, 2, 4, 6-m-Toluylendiaminsulfosäure [128].	*Rotbraun.*
E. 20 125/02	223. *Holliday a. Sons.* 1902. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol mit Aminosulfosalicylsäure (nach E. 2468/99)]. **$Na_2S + S$.** Am Rückflußkühler.	*Blauschwarz.* Vgl. Nr. 108 u. 221.
F. 344 274 E. 12 270/04 A. 775 570 Vgl. F. 343 282	224. *Oehler, Offenbach a. M.* 1904. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol + 1-Amino-3-methyl-5-chlor-4-phenol [119]. **$Na_2S + S$.** (300 Na_2S + 120 S + 200 H_2O + 75 Subst.) 20 Std. Rückfluß 105 bis 110°. Über 125° bildet sich ein schwarzer Farbst.	*Blau.* H_2O: blaugrün. H_2SO_4: blau.
F. 336 630 Siehe Nr. 205.	225. *Comp. Paris. de coul. d. A.* 1903. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol mit 1-Amino-3, 5-dichlor-4-phenol [116]. **$Na_2S + S$.** (75 Na_2S + 30 S + 19 Subst.) 160 bis 170° eintrocknen.	*Schwarzblau.* H_2SO_4: blau. Oxyd: H_2O_2 verändert im Gegensatz zum Farbstoff D. 128 725 in rötlichblau.

Kondensationsprodukt von Chlordinitrobenzol mit Naphthalinderiv. S. 392, Benzidinderiv. Nr. 162. Darstellung von Chlornitrobenzolsulfosäuren siehe S. 124.

5. Chlornitrobenzolsulfosäure-Kondensationsprodukte.

D. 109 352 E. 24 538/98 F. 283 414 und Zus. A. 657 769 A. 657 768 Erloschen.	226. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1898. **A. M.:** Kondensationsprod. von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure + p-Aminophenol und reduziert [153]. **$Na_2S + S$.** (100 Na_2S + 40 S + 30 Subst.) bei 160 bis 200° eintragen. Bei 240° weiter geschmolzen entweicht noch einmal H_2S u. es entsteht ein schwarzer Farbstoff. Das nicht reduzierte Ausgangsmaterial gibt dasselbe Resultat.	*Blau.* H_2O: blau. Der bei 240° gebildete Farbstoff löst sich in H_2Ogrünschwarz.
D. 114 265 E. 5 325/99 F. 283 559 Zus. D. 109 352 Erloschen.	227. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1898. **A. M.:** Kondensationsprod. [153] von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure + p-Aminophenol. **$Na_2S + S$.** (150 Na_2S + 60 S + 30 Subst.) bei 130 bis 140° eintrocknen. Im Gegensatz zu 109 352 entsteht hier schon bei niederer Temp. nicht die Leukoverbind., sondern der direkt ziehende tiefschwarze Farbst.	*Schwarz.* H_2O: grünlichschwarz. +NaOH: blauschwarz. H_2SO_4, Alkohol: unlöslich. Oleum: grünschwarz. Red. (Zinkst. + NH_3): Küpe. Färbt sehr egal, ist gut löslich.

D. 107 996 E. 5 325/99 F. 283 559 und Zus. A. 628 607 R. 3 829/00 Erloschen 1903.	228. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1898. **A. M.:** Kondensationsprod. [153] von o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure + p-Aminophenol. **Na_2S + S.** (150 Na_2S + 60 S + 30 Subst.) 130 bis 140° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O + Na_2S: grünblau. Oleum: graugrün, beim Stehen grau. Färbt sehr egal, setzt im Bade nicht ab.
D. 113 516 E. 18 105/99 F. 283 414 Zus. A. 671 908 D. 109 352 A. 657 769 E. 21 496/99 Erloschen.	229. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprod. von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure + p-Aminokresol und reduziert [153]. **Na_2S + S.** (3 Na_2S + 1 S + 1 Subst.) 1 bis 2 Std. 180°, 3 bis 4 Std. 240°. Nicht genügend geschwefelte Schmelzen lösen sich grünlichbraun, die Färbung geht beim Stehen in schwärzlichviolett über.	*Schwarz.* H_2O: grünlichbraun, beim Stehen rötlichgrau werdend.
D. 118 440 Zus. 109 352 E. 21 496/99 F. 283 414 Zus. Erloschen.	230. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1898. **A. M.:** Kondensationsprod. von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure + p-Aminosalicylsäure und reduziert [153]. **Na_2S + S.** (100 Na_2S + 30 S + 30 Subst.) 4 Std. 130 bis 150°, 1 bis $1^1/_2$ Std. 180°. Lösen, HCl fällen, Leukoverbindung in Soda lösen, vom S filtr., Luft fällen.	*Blau.* Dunkles kupferglänzendes Pulver. H_2O: blau. H_2SO_4: graublau. Red.: Küpe.
D. 109 150 E. 9 413/99 F. 288 514 Erloschen 1901.	231. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprod. [153] von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure + p-Aminosalicylsäure. **Na_2S + S.** (50 Na_2S + 25 S + 10 Subst.) 120 bis 180° (Öl) eintrocknen. Ebenso das vorher reduzierte Produkt.	*Olivegrün.* H_2O, Alkalien u. Schwefelalkalien grün löslich.
D. 114 269 E. 7 261/00 F. 299 510 A. 660 770 D. 112 399 Erloschen 1906.	232. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprod. von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure + p-Aminosalicylsäure [123] (ev. reduziert) und Abspaltung der Sulfogruppe (S. 154). **Na_2S + S.** (100 Na_2S + 40 S bei 140° + 20 Subst.) 160 bis 200° allmählich eintrocknen.	*Blau.* Metall. glänzendes Pulver. H_2O: schwer löslich. H_2SO_4: dunkelblau. Red.: Küpe.
D. 107 061 E. 11 656/99 F. 289 594 A. 640 559 Erloschen 1902.	233. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprod. [153] von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure + m-Toluylendiamin. **Na_2S + S.** (60 Na_2S + 20 S + 20 Subst.) bei 180° eintrocknen.	*Braun.* H_2O: braun. + Na_2S: röter. H_2SO_4: violettbraun. Oxyd: Bronzetöne.

D. 107 521 Zus. 107 061 Ausländ. Patente siehe Nr. 233. Erloschen.	234. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprod. [153] von o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure + m-Toluylendiamin (verarb. wie Hauptpat.).	*Braun.*

6. Kondensationsprodukte anderer Halogennitrokörper.

D. 112 399 F. 299 510 D. 114 269 Erloschen 1905.	235. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprodukt [150] von Chlornitrobenzoesäure (Cl : NO_2 : COOH = 1 : 4 : 2) [131] + p-Aminophenol, ev. reduzieren. **Na_2S + S.** (100 Na_2S + 40 S + 30 Subst.) 160 bis 200° allmählich eintrocknen (Reinig. S. 249)	*Blau.* Kupferglänzendes Pulver. H_2O: leicht löslich. H_2SO_4: blaugrün. Red.: Küpe.
D. 118 702 Zus. 112 399 E. 21 496/99 F. 283 414 D. 118 440 Erloschen.	236. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprodukt [150] von Chlornitrobenzoesäure [131] + p-Aminosalicylsäure und reduziert. **Na_2S + S.** (100 Na_2S + 40 S bei 130° + 30 Subst.) 2 bis 4 Std. 130 bis 180° eintrocknen.	*Blau.* Kupferglänzendes Pulver. H_2O: blau. H_2SO_4: schmutzig blaugrün.
D. 108 872 E. 5 581/99 F. 286 813 A. 725 332 R. 4 274/00 Erloschen 1908.	237. *Kalle, auf Cassella.* 1898. **A. M.:** Kondensationsprodukt [150 von Chlordinitrobenzoesäure [130] + p-Aminophenol [115]. **Na_2S + S.** (200 Na_2S + 75 S + 100 Subst. als Na-Salz) 3 bis 4 Std. bei 140° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: grünschwarz. +NaOH: blauschwarz. H_2SO_4: grünblau. Alkohol: kaum löslich. Färbt: tiefschwarz. Oxyd: tiefer und echter.
D. 116 339 F. 298 201 Erloschen 1906.	238. *Basler Chem. Industriegesellsch.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprod. [150] von 4,6-Dinitro-1,2-Chlorbenzolsulfosäure [131] oder 2,6-Dinitro-1,4-Chlorbenzolsulfosäure [131] oder von Gemengen beider, [131] mit den drei Aminophenolen. **Na_2S + S.** (20 Na_2S + 8 S [od. 18 Na_2S_4] + 10 Subst.) Bei 200° eintrocknen, direkt verwenden oder lösen, Filtrat mit Säure fällen.	*Violettbraun.* Na_2S: gelb- und violettstichig braun. H_2SO_4: violettbraun. Färben: im Na_2S + NaCl-Bade in dunklen Tönen violettbraun, in hellen rötlichgrau; besonders säure-, wasch- und lichtecht.
D. 116 172 E. 5 040/00 F. 293 138 Zus. A. 650 327 Erloschen 1905.	239. *Badische, Ludwigshafen.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprod. [150] von 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol [129] mit o- und p-Aminophenol [115], seinen Sulfo- und Carbonsäuren [116 u. 123]. In den Kondensationsprod. wird das Chlor vor der Schmelze gegen NH_2 ersetzt [151]. **Na_2S + S.** (180 Na_2S + 50 S + 30 Subst.) 160° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: grünblau, blau bis dunkelblau. H_2SO_4: olive. Färben: schwarz, das o-Aminophenolprodukt: schwarzbraun.

D. 116 677 E. 12 517/00 F. 302 007 A. 658 055 Erloschen 1905.	240. *Badische, Ludwigshafen.* 1899. A. M.: Kondensationsprod. [150] von 1, 4-Dichlor-2, 6-Dinitrobenzol [129] + p-Aminophenol [115], seinen Sulfo- und Carbonsäuren [116 u. 123]. $Na_2S + S$. (50 Na_2S + 20 S + 10 Subst.) 150° eintrocknen.	*Braun.* H_2O: braunrot.
D. 135 635 E. 25 697/01 F. 317 624 D. 116 172 D. 122 605 und 122 606. D. 122 569 Erloschen.	241. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. A. M.: Kondensationsprod. [150] von 3-Chlor-4, 6-dinitrophenol [130] + p-Aminophenol [115]. $Na_2S + S$. (100 Na_2S + 40 S + 30 Subst.) Bei 100° eintragen, bei 170° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: dunkelgrün, +Na_2S oder NaOH dunkelblaugrün. H_2SO_4: auch heiß unlöslich. Färbt: grünlich tiefschwarz. Oxyd: $CuSO_4$: etwas grüner. Cu + Cr: kaum veränd. Na_2O_2: etwas blauer. Chrombisulfit: blauschw. Gedämpft: Spur blauer.
E. 10 709/99 A. 639 806	242. *Claus, A. Rée, L. Marchlevsky.* 1899. A. M.: Kondensationsprod. [150] von Pikrylchlorid [132] mit p- oder o-Aminophenol (oder ihren Homologen), jedes für sich oder als Gemenge der Kondensationsprod., oder gemengt mit Dinitrooxydiphenylamin (aus Chlordinitrobenzol + o-Aminophenol [146]) verschmolzen. $Na_2S + S$. 150° eintrocknen.	*Schwarz.* Oxyd: Chromat + $CuSO_4$: echter.

7. Triphenyldiaminabkömmlinge.

D. 112 298 E. 20 232/99 F. 293 138 A. 648 753—55 Ch. Ind. **1903**, 310 Erloschen.	243. *Badische, Ludwigshafen.* 1899. A. M.: Kondensationsprodukt [150] von symmetrischem m-Dichlorbenzol [s. 107] + 2 Mol. p-Aminophenol [115], seinen Sulfo- und Carbonsäurederivaten [116 u. 123]. $Na_2S + S$. (120 Na_2S + 40 S + 20 Subst. + 5 H_2O) 140° eintrocknen.	*Schwarz.* Kryogenschwarzmarken G, BG, BN usw. H_2O: 1. Aminophenolprod.: tiefblau, 2. Aminophenolsulfosäure: grün, 3. Aminophenolcarbonsäure: blaugrün. Färben: 1. tiefschwarz, 2. grünl.-schwarz, 3. blauschwarz.

D. 114 270 Zus. 112 298 E. 5 040/00 F. 293 138 Zus. A. 650 326 Erloschen.	244. *Badische, Ludwigshafen.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprodukt [150] von symmetrischem Dinitro-m-Dichlorbenzol [129] mit 2 Mol. verschiedener Aminophenole oder ihrer Derivate [115, 116 u. 123], z. B.: 1. p-Aminophenol + p-Aminophenol-o-sulfosäure, 2. p-Aminophenol + p-Aminosalicylsäure, 3. p-Aminophenol + o-Aminophenol, 4. o-Aminophenol + p-Aminophenol-o-sulfosäure, 5. o-Aminophenol + p-Aminosalicylsäure, 6. p-Aminophenol-o-sulfosäure + p-Aminosalicylsäure. **$Na_2S + S$.** (75 Na_2S + 25 S + 15 Subst.) bei 160° trocknen.	*Schwarz.* H_2O: 1. grünblau, 2. blau, 3. dunkelviolett, 4. blaugrün, 5. blau, 6. blaugrün. Färben: 1. blauschwarz, 2. schwarz, 3. braunschwarz, 4. grünschwarz, 5. schwarz, 6. grünschwarz.
D. 127 441 Zus. 112 298 E. 6 546/01 F. 293 138 Zus. A. 688 646 Erloschen.	245. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. **A. M.:** Kondensationsprod. [150] von 1, 2, 4-Trichlor-3, 5-Dinitrobenzol [129] + 2 Mol. p-Aminophenol [115]. **$Na_2S + S$.** (40 Na_2S + 15 S + 10 H_2O + 10 Subst.) bei 140° lebhafte Reaktion, bei 160 bis 180° eintrocknen.	*Schwarz.* NaOH: Hauptpat.: violett, dieses: blau. H_2SO_4: Hauptpat. wenig löslich, gelbgrün, dieses: unlöslich. H_2O + Na_2O_2: Hauptpat.: rotviolett, dieses: blau, an der Luft gelbbraun.
D. 137 108 Zus. 112 298 E. 25 650/01 F. 293 138 Zus. A. 695 835 D. 127 441 Erloschen.	246. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. **A. M.:** Kondensationsprod. [150] von 1, 3, 5-Trinitro-2, 6-Dichlorbenzol [130] mit 2 Mol. p-Aminophenol [115]. **$Na_2S + S$.** (200 Na_2S + 60 S + 200 H_2O + 50 Subst.) bei 160 bis 180° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: grünlich, + Na_2S: blau. H_2SO_4: wenig schm.-grün. Färbt: grünlichschwarz. Alkalisch oxyd.: blau.
D. 128 087 E. 16 592/01 F. 313 737 Erloschen.	247. *Kalle, Biebrich.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprodukt [150] von Chlordinitrobenzol + partiell [216] zu Nitroaminooxydiphenylamin reduziertem Dinitrooxydiphenylamin [146]. **$Na_2S + S$.** (40 Na_2S + 14 S + 8 Subst.) 2 bis 3 Std. 140°.	*Blau.* H_2O: blaugrün. H_2SO_4: wenig blau löslich.

8. Schwefelhaltige Dinitrodiphenylaminderivate.

D. 122 605 E. 16 998/00 F. 306 569 A. 735 775 D. 122 569 D. 159 725 Erloschen 1905.	248. *Badische, Ludwigshafen.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprodukt [152] molekularer Mengen von Dinitrodirhodanbenzol [152] mit p-Aminophenol und seinen Derivaten [115]. $Na_2S + S$. (300 Na_2S + 80 S + 150 H_2O + 100 Subst. bei 40° eintragen und während des Eintragens nicht über 90 bis 100° erhitzen.) Wenn eingedickt, bei 180° trocknen.	*Grünlichschwarz.* Na_2S: reinblau. Färben: alkalisch nachoxydiert reinblau, und zwar Aminophenolderivat am rötesten, Aminosalicylsäurederivat am grünsten die Sulfosäuren zwischen beiden.
D. 122 606 Zus. 122 605 E. 22 989/00 F. 306 569 D. 122 569 Erloschen 1905.	249. *Badische, Ludwigshafen.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprod. von m-Dinitrochlor-p'- oder -o'-oxydiphenylamin (aus o- oder p-Aminophenol + Dinitrodichlorbenzol) [150] mit KSH, Xanthogenaten [153] usw. zu den bezüglichen Schwefel im Kern enthaltenden Diphenylaminkörpern [152]. $Na_2S + S$. (75 Na_2S + 24 S + 40 H_2O; bei 40° + 30 Subst. gibt spontane Selbsterwärmung auf 70°) bei 160 bis 180° eintrocknen.	*Grünlichschwarz.* Färben: ähnlich den Farbstoffen des Hauptpatents. Oxyd: alkalische Oxydationsmittel oder Nachbehandlung durch Dämpfen erzeugen wie im Hauptpatent ähnliche indigblaue Töne.
D. 161 462 E. 7 363/04 F. 337 329 und Zusatz Erloschen.	250. *Basler Chem. Industriegesellschaft.* 1903. **A. M.:** Diaminodinitrodisulfid tetrazotiert vereinigt sich mit verschiedenen Azofarbstoffkomponenten zu Sulfinazofarbstoffen [176]. (Siehe Originalpatent und S. 88.) Auch nach Art des Paranitranilinrot auf der Faser darstellbar oder niedergeschlagen als Lacke oder Pigmente verwendbar.	*Azofarben.* H_2O und Alkali: unlöslich. Na_2S: farbig löslich. H_2SO_4: blaugrün usw. Färben: je nach der Komponente bunte Nuancen. Oxyd: (z. B. Verhängen S. 315, H_2O_2, HNO_3, Formaldehyd usw.); es resultieren sehr waschechte Farbstoffe, die z. T. auch Wolle und Seide aus saurem Bade färben.

9. Verschiedene andere hierher gehörende Körper.

D. 111 892 E. 25 288/99 F. 294 491 A. 650 293 Erloschen.	251. *Badische, Ludwigshafen.* 1899. **A. M.:** Phenoläther [113], erhalten durch Kondensation von Dinitrooxydiphenylamin und seiner Sulfosäuren [149] + Chlordinitrobenzol, oder o- oder p-Nitrochlorbenzol-p- bzw. -o-sulfosäure [124]. $Na_2S + S$. (200 Na_2S + 80 S + 40 Subst. ev. als Na-Salz) 140° eintrocknen.	*Schwarz.* Färben: in grünschwarzen Tönen. Oxyd: sehr seifen-, chlor- und schwefelechte bläulichschwarze Töne.

D. 144 765 E. 17 273/01 F. 313 902 F. 286 571 Erloschen.	252. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. A. M.: Chinonoximdinitrophenyläther [123]. $Na_2S + S$. (4 Na_2S + 1,2 S + 2 H_2O bei 80° + 1 Subst.) Man erhitzt die orangefarbene Lösung so lange (1 bis $1^1/_2$ Std.) auf 115°, bis H_2S- und NH_3-Entwicklung aufgehört haben. Bei 150 bis 200° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: grün. Oxyd: die grünlichen Nuancen werden schwarz. Der Farbstoff färbt verschieden von den aus Dinitrophenol bzw. p-Aminophenol unter denselben Bedingungen erhaltenen u. gemengten Farbstoffen.
D. 148 280 Zus. 144 765 E. 17 273/01 Erloschen.	253. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. A. M.: Toluchinonoximäther [123]. $Na_2S + S$. (4 Na_2S + 1,2 S + 2 H_2O + 1 Subst.) wie Hauptpatent.	*Schwarz.* H_2O: dunkelgrün. Oxyd: die dunkelgrünen bis schwarzen Töne werden tiefschwarz.
D. 167 769 F. 359 674 Erloschen.	254. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1905. A. M.: Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen [118] oder sein Reduktionsprodukt Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin [118]. S oder hochgeschwefeltes Polysulfid. (100 S + 100 Subst.) 5 Std. 200°, dann mit der dreifachen Na_2S-Menge 2 Std. 115°, oder der Ansatz (120 Na_2S + 80 S + 40 Subst.) 8 Std. 200°.	*Schwarz.* Siehe S. 68.
D. 118 390 A. 661 907 Erloschen.	255. *Kalle, Biebrich.* 1900. A. M.: Additionsprod. aus Chlordinitrobenzol + Pyridin [147]. $Na_2S + S$. (90 Na_2S + 30 S + 25 Subst.) bei 180° trocknen.	*Braungelb.* H_2O: leicht gelbbraun. +NaOH: tiefere Färbung. H_2SO_4: gelbbraun.
D. 127 676 E. 10 728/01 F. 311 190 A. 690 271 Erloschen.	256. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. A. M.: Hexanitrodiphenylamin [150]. $Na_2S + S$. (250 Na_2S + 50 Subst. bei 50° reduz., dann + 100 S) 140° eintrocknen.	*Braun.* H_2O: braun. H_2SO_4: gelbbraun. Oxyd: Cr + Cu: vertieft; Cr oder H_2O_2: hellt auf. Auf der Faser diazotierbar.
D. 102 821 Erloschen 1902.	257. *Dahl u. Co., Barmen.* 1898. A. M.: Polynitroprodukte des Diphenylamins (aus diesem mit H_2SO_4 u. HNO_3 bei 25 bzw. 60° erhalten [145]). Na_2S allein oder + S. (60 Na_2S + 9 Subst.) vorsichtig reduzieren, bei 200° eintrocknen.	*Braun.* Baumwollbraun. H_2O: leicht braun löslich. Färbt aus kaltem oder warmem Bade.

D. 106 039 D. 101 862 D. 105 632 D. 127 676 Erloschen.	258. *Dahl u. Co., Barmen.* 1899. **A. M.:** Polynitrodiphenylamin-m-Sulfosäure [145]. **$Na_2S + S$.** (90 Na_2S + 24 S + 15 Subst.) 170 bis 180° eintrocknen. Direkt als Farbstoff verwendbar.	*Schwarz.* H_2O: dunkel schwarzgrün. Soda: braun. H_2SO_4: schmutziggrün. Sodaalkalische Lösung gekocht: unverändert, die ätzalkalische wird blaugrün. Oxyd: verändert die Nuancen, nicht die Echth.
E. 18 924/03	259. *Holliday a. Sons* (*Turner, Dean*). 1903. **A. M.:** Nitrierte Diphenylaminsulfosäuren [145] oder die Woll- und Seidenfarbstoffe, die man durch Kondensation von Chlordinitrobenzol mit aromat. Aminosulfosäuren und weitere Nitrierung nach E. 22 078/02 erhält, allein oder mit m-Dinitrooxydiphenylamin gemengt. **$Na_2S + S$.**	*Schwarz.*

IV. Gruppe: Diphenylamin II

(Indophenole, Indamine).

1. Unsubstituiertes Oxy-, Aminooxy- und Dioxydiphenylamin

(Aminodioxydiphenylamin).

Die Vidal-Patente über Tetraphentrithiazine 99 039, 114 802, 125 135, 111 385 siehe Gruppe VI, Abteilung 5, S. 442.

D. 149 637 E. 23 437/02 F. 325 639 A. 736 380 D. 132 212 D. 134 947 D. 131 999 D. 85 330 F. 303 524 Erloschen 1907.	260. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1903. **A. M.:** Dioxydiphenylamin [156]. **S allein.** (30 S + 10 Subst.) 230 bis 240°. Wenn die H_2S-Entwicklung aufgehört hat, direkt verwendbar, oder in Lauge lösen, mit CO_2 fällen. Die Homologen geben ebenso verschmolzen wertlose blaugrün-schwarze Farbstoffe.	*Blau.* NaOH: dunkelgrünl.-blau. Na_2S: warm grün. H_2SO_4: warm z. T. blau löslich. Alkohol: unlöslich. Färbt: indigblau. Oxyd: H_2O_2 lebhafter und violetter.
F. 338 761 E. 8 405/03.	261. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1903. **A. M.:** Dioxydiphenylamin (Indophenol) [156]. **$Na_2S + S$.** (150 Na_2S + 80 S + 30 Indophenol) 24 Std. Rückfluß 110 bis 115°. Ähnlich werden die Homologen u. Derivate verschmolzen. 4 S auf 1 Na_2S Bedingung.	*Blaugrün.* Oxyd: indigblau. o- oder m-Kresol- und p-Aminophenolabkömmlinge geben in direkter Färbung weniger grüne, oxydiert rötere Nuancen.

D. 116 337 F. 289 244 R. 5 906/01 F. 231 188 D. 111 385 D. 99 039 Erloschen 1904.	262. *Vidal-Gesellschaft, Koblenz.* 1899. **A. M.:** p-Amino-p'-oxydiphenylamin [157, 160]. **$Na_2S + S$.** (300 Na_2S + 64 S + 220 Subst.) ab 160° entweicht 3 Std. H_2S, ab 180°: NH_3. Bei 180° unterbrochen resultiert ein blauer, sonst der schwarze Farbstoff des D. R. P. 111 385 [Nr. 401].	*Blau.* H_2O: blau. H_2SO_4: grünblau.
Anmeldung F. 13 405 E. 14 081/01 F. 304 884 A. 710 766 R. 5 906/01 Zurückgez. 1902.	263. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1900. **A. M.:** Aminooxydiphenylamin [157, 160]. **$Na_2S + S$.** (5 Na_2S + 2 S + 1 Subst.) 10 Std. 125°. Mit HCl den Schwefel fällen, filtr., Filtrat Luft.	*Blau.* Die Vorschrift des zugehörigen franz. Pat. ist von der vorstehenden etwas verschieden.
A. 657 768 Vgl. die ähnlichen Patente A. 657 769 u. E. 9998 99. A.-o.-diph.-a.-sulfosäure	264. *Meister, Luc. u. Br., Höchst u. Gußmann.* 1899. **A. M.:** Dioxyaminodiphenylamin [154]. **$Na_2S + S$.** 160 bis 200°.	*Blau.* H_2O: blau. H_2SO_4: blaugrün. Vgl. Anm. F. 12 163 Nr. 28.
D. 179 884 A. 710 766 Bei höheren Temperat. z. B.: F. 231 188 D. 116 337 F. 304 884	265. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1901. **A. M.:** Aminooxydiphenylamin [157, 160]. **$Na_2S + S$** ev. + Glycerin. (5 Na_2S + 2 S + 1 Subst.) 10 Std. 125°. (8 Na_2S + 3,4 S + 6 Subst.) 12 bis 24 Std. 115 bis 125°. (12 Na_2S + 4,8 S + 2 Subst.) 10 Std. 118°. Verdünnen, + Säure das Polysulfid zerstören, vom S filtrieren, Leukoverbind. in Lauge lösen, filtrieren, Luft einleiten.	*Blau.* Färbt indigblau. Oxyd: erzeugt absolute Waschechtheit. E. 22 824/02 beschreibt die Herst. d. Oxyd.-Prod. von p-Phenylendiamin + Phenol (S. 160) u. die blau- bis grünschwarzen Schwef.-F. aus diesem Indophenol.
F. 328 110 Nach F. 304 884 derselben Firma gibt die Base desselben Ausgangsmat. (erhalten nach D. 112 180 s. S. 154) 4 Std. bei 130 bis 150° geschwef. ebenfalls einen blauen F. Erloschen.	266. *Comp. Paris. de Coul. d. A.* 1902. **A. M.:** Indophenol aus p-Phenylendiamin + Phenol [160]. **$Na_2S + S$.** (230 Na_2S + 57 S + 10 H_2O + 47,7 Subst.) 10 Std. 125°. Luft oder Salzsäure fällen F. 315 669: selbes Ausgangsmat. am Rückflußkühler. F. 284 387: Dialkylderivat Rückfluß.	*Blau.* Färben: bei 130° verschmolzen: grünstichig blauschwarz; bei 120° blauschwarz. Rückfluß: violett. Dialkylderivat: indigblau.
D. 222 406 F. 406 225 Erloschen.	267. *Soc. anonym. St. Denis.* 1908. **A. M.:** Indophenol aus p-Phenylendiamin + Phenol [160]. **$Na_2S + S$ + Mangansalze.** (1,2 Na_2S 61% + 1,2 S + 2,4 H_2O + 33% Paste des Indoph. aus 1 kg p-Phenylendiamin + 0,1—0,2 $MnSO_4$) 20 Std. 108° Rückflußkühler.	*Blau.* H_2O: unlöslich. H_2SO_4: blau. Na_2S: rotviolett. Färbt: haltbare Indigonuancen.
D. 103 646	**A. M.:** Monoxydiphenylamin.	Gruppe I, Nr. 12 (vgl. S. 21).
A. 653 277 A. 653 278	268. *A. Ashworth u. J. Bürger Bury.* 1900. **A. M.:** Die Liebermannschen Körper [155]. **NaOH + S.** Auf 180°.	*Schwarz bis Braun.* Die Farbst. resultieren aus zersetztem A. M. siehe daher Gruppe VII, Nr. 495.

2. Alkylierte Aminooxydiphenylamine.

D. 134 947 E. 16 247/00 F. 303 524[1] A. 693 633 Ö. 13 274 R. 10 495/05 Ber. **35**, 3085 J. pr. Ch. **69**, 161; **69**, 223 Cbl. **1904**, I, 1268 Z. f. Farb.-Ind. **3**, 339 Ch. Ind. **1906**, 296 [1] mit 3 Zusätzen.	269. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1900. **A.M.:** Indophenol aus Dialkyl-p-phenylendiamin + Phenol, red. zur Base [157 ff.]. **Na_2S + S.** (50 Na_2S + 12,5 S + 10 H_2O bei 90° + 25 Subst.) Das sich zuerst abscheidende grüne Harz geht wieder in Lösung. 24 Std. Rückfluß; vorsichtig trocknen oder reinigen. — F. 303 524 Zus. und E. 5580/01: Fällen mit $CaCl_2$ statt mit NaCl. Bisulfitverbindung: Nr. 518. — Siehe ferner: Historischer Überblick: S. 7, 12; Konsitution: S. 55; Schmelze: S. 209; Reinigung: S. 250; Färberei: z. B. S. 306.	*Blau.* Immedialreinblau. H_2O: unvollständig löslich. Na_2S: klar löslich. H_2SO_4: rein blau. Färbt: methylenblauartige Nuance. Walk-, licht-, säure-, chlorecht, beständiger und leuchtender wie Indigo. F. 303524 erwähnt auch einen blauen Farbst. aus Dimethyl-p-amino-p′-oxy-m′-chlordiphenylamin.
D. 129 540 F. 313 306 Siehe auch E. 9969/02, S. 429, Nr. 339. Erloschen 1905.	270. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1901. **A. M.:** Indophenol aus Dialkyl-p-phenylendiamin + Phenol und reduziert zur Base [157 ff.]. **Na_2S + S + Cu-Salze.** (124 Na_2S + 31 S + 50 Subst. + 10 $CuSO_4$) 24 Std. 120° unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Eintrocknen od. umlösen und ausfällen.	*Blaugrün.* Na_2S: dunkelrotviolett. NaOH: dunkelrotviolett. H_2SO_4: trüb olivgrün. Färbt sehr echte Töne. Ähnlich auch das Diäthylprodukt.
D. 141 752 E. 17 564/01 F. 313 947 D. 134 947 F. 284 387 Erloschen 1906.	271. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1901. **A. M.:** Indophenol aus Dialkyl-p-phenylendiamin + Phenol [157 ff.]. **Na_2S + S + Glycerin.** (60 Na_2S + 15 S + 25 Glycerin + 15 Subst.) 6 Std. 145°, gelöst mit Luft usw. fällen. Der Glycerinzusatz gestattet höhere Temperaturen anzuwenden; bis auf kleine Unterschiede ist der Farbstoff dem Immedialreinblau sehr ähnl.	*Blau.* NaOH: violettblau. Na_2S: violettblau. Alkohol: kaum löslich. H_2SO_4: grünblau. In β-Naphthol warm blau, in β-Naphthylamin beim Erwärmen grünlichblau löslich.
D. 150 546 F. 328 063 D. 141 752 D. 134 947 F. 284 387 Erloschen 1905.	272. *Badische, Ludwigshafen.* 1902. **A. M.:** Indophenol aus Dimethyl-p-phenylendiamin + Phenol [157 ff.]. **Na_2S + S + α- oder β-Naphthol.** (120 Na_2S + 30 S + 15 β-Naphthol + 20 Subst.) 3 Std. 130 bis 140°, später auf 140 bis 160°. Luft fällen.	*Blau.* Na_2S: blau, im Überschuß küpend. NaOH: warm blau. H_2SO_4: trübblau. Färbt: aus kaltem Bade oder aus der Küpe.
Anmeldung B. 60 985 Veröffentlicht 31. Juli 1911. Dazu: Zusatz ***B. 62 302*** vom 11. März 1911.	273. *Badische, Ludwigshafen.* 1911. **A. M.:** Indophenol aus Dialkyl-p-phenylendiamin + Phenol [157], seine Hom. u. Subst.-Prod. (bes. die in o- zu OH mono- und dichlorierten [160]. **Na_2S + S** (mindest. Na_2S_5 bis Na_2S_8). (Lös. von 23,2 Na_2S_4 in 60 Alkohol + 18 S dann + 12 Subst.) 40—48 Std. Rückfluß.	*Blau.* Na_2S: völlig unlösl. Nebenprod., daher aus dem Rohfarbst. mit Na_2S extrahierbar. Färbt: aus Na_2S-Bade schwache blaue Töne, aus der Hydrosulfitküpe hervorragend echte blaue Nuancen.

D. 133 481 E. 7 919/01 F. 309 898 Ö. 13 274/03 R. 10 495/05	274. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1901. **A. M.:** Indophenole aus p-Aminophenol und den Monoalkylverb. [119 u. 159] vom: 1. Anilin, 2. o-Toluidin, 3. α-Naphthylamin. **$Na_2S + S$.** (80 Na_2S + 20 S + 20 Subst.) 12 Std. 130 bis 140° Rückfluß. Verdünnen; HCl fällen. Niederschlag heiß in Lauge lösen, filtrieren, Filtrat vorsichtig eindampfen.	*Blau.* H_2O: 1. u. 2. violette Töne, 3. grün. H_2SO_4: 1., 2., 3. blau. Na_2S: 1. violettblau, 2. rotviolett, 3. grünblau. Färben: 1. blau, 2. rotblau, 3. grünblau. Oxyd: H_2O_2: 1. u. 2. kaum verändert, 3. dunkelblau.
D. 129 325 E. 12 578/01 F. 310 809 A. 696 751 Lehnes Färber-Ztg. **1902**, 251 Erloschen 1904.	275. *Geigy, Basel.* 1901. **A. M.:** Indophenol aus p-Aminodimethylanilin + Phenol [157 ff.]; + Sulfit behandelt resultiert eine Sulfosäure [161]. **$Na_2S + S$.** (100 Na_2S + 40 S + 40 Sulfos. als Na-Salz). Rückfluß 120 bis 140°. In Wasser lösen, mit H_2O_2 oder Luft oder Hypochlorit usw. oxydieren, filtrieren.	*Blau* Eklipseblau. Na_2S und NaOH: warm leicht löslich. H_2SO_4: schwärzlich blau. Färbt: sehr echte reinblaue Töne.
D. 135 410 Zus. 129 325 E. 26 448/01 F. 310 809 Zus. A. 698 555 D. 101 577 Erloschen 1904.	276. *Geigy, Basel.* 1901. **A. M.:** Indophenol aus p-Aminodimethylanilin + Phenol [157 ff.]; + Sulfit resultiert eine Sulfosäure [161]. **$Na_2S + S + Cu$** (Salze oder Metall). (100 Na_2S + 40 S + 40 Sulfos. als Na-Salz + 10 $CuSO_4$). Rückfluß 125 bis 130°. In Wasser lösen, Luft einleiten, bei 60 bis 80° trocknen. Auch die Rohschmelze kann man direkt bei 130° eintrocknen.	*Grün* Eklipsegrün G. H_2O: dunkelviolett. H_2SO_4: schwarzbraun, beim Stehen violettgrau. NaOH: heiß dunkelviolett. Färbt: licht- und seifenechte, relativ rein gelbstichig grüne Töne.
Anmeldung F. 13 995 Zurückgez. 1902.	277. *Farbw. Mühlheim, vorm. Leonhardt.* 1901. **A. M.:** Indophenol aus Dialkyl-p-phenylendiamin + Phenol [157 ff.] und zur Base reduziert [144]. **$Na_2S + S$.** 130 bis 140°.	*Blau.*
Anmeldung B. 32 278 F. 328 063 A. 755 428 E. 12 327/01 D. 141 752 D. 150 546 Versagt 1904.	278. *Badische, Ludwigshafen.* 1902. **A. M.:** Indophenol aus Alkyl-p-phenylendiamin + Phenol [157 ff.] (ev. zur Base reduziert) [144]. **$Na_2S + S$ + Phenol.** (120 Na_2S bei 140° geschmolzen, abgekühlt + 50 Phenol + 30 Indophenol + 30 S). Rückfluß.	*Blau.*

Anmeldung *F. 16 377* E. 25 851/02 F. 328 158 D. 134 947 D. 129 540 F. 284 387 Zurückgez. 1903.	279. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1902. **A. M.:** Indophenol aus Dialkyl-p-phenylendiamin + Phenol (gebildet durch Lufteinleiten in die alkal. Lös. bei Gegenwart von Cu-Salzen [155]. **$Na_2S + S$.** 30 Std. 130 bis 140° unter Ersatz des verdampfenden Wassers.	*Schwarz.* H_2O: violettschwarz. Färbt: ein grünliches, blaustichiges Schwarz.
D. 192 530 E. 7 148/07 F. 385 673 A. 864 644	280. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1906. **A. M.:** Indophenol aus p-Aminophenol und Benzol- oder Toluolsulfoanilin [159]. **$Na_2S + S$.** (620 Na_2S + 310 S + 275 H_2O + 180 Subst.) 48 Std. Rückfluß. Die Farbstoffe enthalten teilweise noch die Arylsulfogruppe, die man durch Lösen der Farbst. in konz. H_2SO_4 eliminieren kann. (Fällen mit Eis, neutral waschen.)	*Blau.* Der sulfarylierte Farbstoff in H_2O rein blau lösl., färbt blau säureunecht. Der von der Arylsulfogruppe befreite Farbstoff ist nur in Na_2S löslich. Färbt licht- u. säureecht.

3. Homologe und Derivate der alkylierten und nichtalkylierten Aminodiphenylamine.

D. 132 212 E. 5 168/01 F. 284 387 A. 665 547 E. 7 349/99	281. *Basler Chem. Industriegesellsch.* 1898. **A. M.:** Indophenole aus I. p-Aminophenol-kresol-salicylsäure-kresotinsäure mit II. m-Diaminen [126], Phenol [119], Kresol [119], Salicylsäure [122], α-Oxynaphthoesäure [141], m-Aminophenol (alkyliert) [116], 1, 2-, 1, 6-, 1, 7-Naphthylaminsulfosäure [140]. Die einfachen vom p-Aminophenol abgeleiteten Derivate sind die geeignetsten. Indokörper ohne OH sind ungeeignet. **$Na_2S + S$.** (80 Na_2S + 20 S + 25 bis 30 Subst.) 2 bis 3 Std. 140°, dann 160° eintrockn. Mengen und Temperat. weit variabel.	*Dunkelblau bis schwarz.* H_2O: blaue, grüne, schwarze Nuancen. H_2SO_4 und Alkohol: sehr schwer löslich. Färben, blaugrün bis blauschwarz, schwarzgrün, tiefschwarz, je nach dem Indophenol und je nach der Schwefelung. Oxyd: verschiebt meist nach Blau.
D. 140 733 Zus. 134 947 E. 7 726/01 R. 10 495/05 Reinigung nach: D. 136 188 D. 135 952	282. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1901. **A. M.:** Indophenol aus 1. o-Toluidin [114] oder 2. Salicylsäure [122] + Dialkyl-p-phenylendiamin [157]. **$Na_2S + S$.** (75 Na_2S + 18 S + 10 H_2O + 25 Subst.) 24 Std. Rückfluß 115°. H_2O lösen, aussalzen oder mit Luft fällen oder zur Trockne dampfen.	*Blau.* H_2O: blau bis violettblau. H_2SO_4: 1. blau, 2. schwer oder kaum löslich. Na_2S: 1. wird schnell, 2. langsam entfärbt. Färben: 1. rötlich bzw. ultramarin, 2. grünlichblau. Oxyd: H_2O_2: 2. indigblau.

F. 374 800 u. Zusatz vom 7. Mai 1906: Alkylderivate der Körper des Hauptpatentes	283. *Vidal, Paris.* 1906. **A. M.:** Indophenol aus p-Aminophenol oder Kresol + o-Toluidin oder Xylidin reduziert [159]. Na_2S + S oder S allein. (2 bis 3 Na_2S + 0,75 bis 1 S + 1 Subst.) 4 bis 5 Std. 110 bis 114° oder 36 Std. Rückfluß. Direkt verwendbar oder mit Luft oder Säure fällen.	*Blau.* Bei der Schwefelschmelze werden 50 bis 70% des Substanzgewichtes an S verwendet. Man erhitzt auf 170 bis 200°, läßt auf 130° abkühlen und trocknet so 4 bis 6 Std. ein.
Anmeldung F. 11 485 E. 9 887/99 F. 288 776 Versagt 1902.	284. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprod. [160] von Nitrosophenol oder Nitroso-o-kresol mit m-Diaminen oder die Oxyd.-Prod. letzterer mit Aminophenolen oder Kresolen zu Indophenolen [157]. Na_2S + S. 5 bis 6 Std. 180° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: schwarzgrün. H_2SO_4: schwarzbraun.
E. 26 700/03	285. *E. E. Neef u. Levinstein, Manchester.* 1903. **A. M.:** Kondensationsprod. [160] von Nitrosophenol oder -kresol mit Aminosulfosäuren des Benzols und Naphthalins (p-Stellung zur Aminogruppe muß frei sein). Als Indophenole verschmolzen oder vorher reduziert. Na_2S + S.	*Grünlichblau usw.* Siehe Beispiele im Originalpatent.
E. 17 318/04	286. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1904. **A. M.:** Indophenol [157] aus p-Aminophenol [115], o-Kresol [119], p-Amino-o-chlorphenol [116] + Phenol, o-Kresol, p-Xylenol, o-Chlorphenol usw. Na_2S + S. (24 Na_2S + 12,8 S + 10 H_2O + 20 Subst.) Rückflußkühler.	*Blau.*
D. 156 478 Erloschen.	287. *Kalle, Biebrich.* 1903. **A. M.:** Indophenol aus p-Phenylendiamin + o-Acetylaminophenol [157 ff.]. Na_2S + S + Glycerin. (100 Na_2S + 10 H_2O + Indophenol gebildet aus 10,9 o-Aminophenol + 42 S + 30 Glycerin) 20 Std. Rückfluß 120 bis 130°.	*Blau.* H_2O + Na_2S: rotviolett, mit viel NaOH versetzt = violetter Niederschlag. H_2SO_4: violett.
Anmeldung K. 27 148 Zurückgez. 1905.	288. *Kalle, Biebrich.* 1904. **A. M.:** Indophenol aus o-Acetaminophenol + sekundären Aminen der Benzolreihe, zur Base reduziert [157 ff.]. Na_2S + S.	*Blau.*

D. 191 863 E. 4 653/02 F. 318 577 E. 2 617/03	289. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1902. **A. M.:** Indophenol aus p-Aminophenol + p-Xylenol [157]. **Na_2S + S.** (80 Na_2S + 32 S + 28 Subst.) 12 bis 16 Std. 120° Rückfluß. Der Farbstoff scheidet sich krystallinisch aus. Auch unter Druck (12 Std. 125°) oder in alkoholischer Lösung (2 bis 3 Tage Rückfl.) erhaltbar.	*Violett.* Kleine bräunlich metallglänzende Krystalle. H_2O: violett. +Na_2S: blau. H_2SO_4: blauviolett. Färbt: echte tiefviol. Töne von bisher unerreichter Intensität.
E. 2 617/03	290. *J. Levinstein, C. Mensching.* 1903. **A. M.:** Indophenol [157] aus p-Aminophenol + p-Xylidin, o-Toluidin [114], o-Chlor-p-aminophenol [116]. **Na_2S + S.** 24 Std. Rückfluß 120°; mit Luft fällen.	*Blau.* Färben: hellblaue, licht-, alkali- u. säureechte Töne. Die chlorhaltigen Indoph. geben grünere Nuancen.
D. 199 963 E. 58/02 F. 317 219 A. 709 151 Ch.-Zt. **1903**, 1140 Färb.-Ztg. **1903**, 333 J. pr. Ch. **69**, 161, 223 Cbl. **1904**, I, 1268 Z. f. Farb.-Ind. **3**, 339	291. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1901. **A. M.:** Indophenol [158] aus p-Aminophenol + o-Toluidin. **Na_2S + S.** (48 Na_2S + 19 S + 11 Subst.) 20 Std. Rückfluß 120°. Auch in alkoholischer Lösung: 36 Std. Rückfluß. Höhere Schmelztemperatur führt zu grüneren trüberen, niedere zu reinen röteren Nuancen. — Konst. S. 61. Reinigung S. 249. Färberei S. 300.	*Blau* Immedialindone. Der Farbstoff hat besondere Affinität zur Faser und ist jenem aus dem Indophenol, p-Phenylendiamin + Phenol in jeder Hinsicht überlegen.
E. 12 879/03 F. 332 560 A. 747 643 A. 709 151	292. *Sandoz, Basel.* 1903. **A. M.:** Indophenol [158] aus p-Aminophenol + o-Toluidin. **S allein + Cr_2O_3.** (5 S + 6 Subst. + 0,2 $Cr_2O_3 . H_2O$) im Ölkessel 190 bis 200° (Öl); es entweicht viel Schwefelwasserstoff, nach 2 Std. mahlen, direkt verwendbar.	*Blau.* Färbt aus kaltem Bade.
F. 350 077 E. 16 268/04	293. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1904. **A. M.:** Kondensationsprod. [160] von Nitrosoverb. (Nitrosokresol) + Glycinen, z. B. 1. o-Tolylglycin, 2. α-Naphthylglycin. **Na_2S + S** ev. + Glycerin. (5 Na_2S + 2,5 S + 1 Subst. + 20 Glycerin) 3 Std. 140° oder 36 Std. mit Alkohol am Rückflußkühler.	*Blauviolett bis Blaugrün.* 1. Färbt: tiefblau. 2. Färbt: grünblau.

4. Chlorhaltige Indophenole.

(Zusammenstellung aller chlorhaltigen Indophenole siehe S. 91.)

E 2 617/03	Chlorhaltige Indoph. gebracht Seite 419.	
E. 17 318/04	Chlorhaltige Indoph. gebracht Seite 418.	
E. 7 871/02	294. *J. u. H. Levinstein, Manchester.* 1902. **A. M.:** Indophenol [157] aus o-Chlorphenol [120] + p-Phenylendiamin [118] (auch darstellbar aus p-Nitrochlorbenzolsulfosäure + o-Chlor-p-Aminophenol [116], kondensiert, reduziert, SO_3H abgespalten [154]). **Na_2S + S.** 20 Std. Rückfluß.	*Indigoblau.* Wasch-, licht- und chlorechte Nuancen.
E. 23 418/02 F. 326 088 Zus. A. 742 189	295. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1902. **A. M.:** Indophenol [157] aus p-Amino-o-chlor-phenol [116] + o-Toluidin [114]. **Na_2S + S.** (100 Na_2S + 50 S + 25 Subst.) 20 Std. 115 bis 120°.	*Blau.* H_2SO_4: dunkelblau. Färbt grüner blau als das chlorfreie Indophenolprodukt E. 58/02 = Nr. 291.
E. 12 229/02 A. 732 090	296. *J. u. H. Levinstein, Manchester.* 1902. **A. M.:** Indophenol [157] aus o-Chlor-p-aminophenol [116] + Äthyl-o-toluidin [119] (und Homologe) zur Base reduziert. **Na_2S + S.** Rückfluß 115° 24 Std.	*Blau.* H_2SO_4: blau. NaOH: rotviolett. Färbt: indigoblaue, licht- und waschechte Töne.
Anmeldung F. 16 642 A. 776 264 — D. 161 665 E. 7 871/02 Versagt 1905.	297. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1902. **A. M.:** Indoph. [157] aus Dialkyl-p-phenylendiamin [159] + o-Chlorphenol [120]. **Na_2S + S.** (4 Na_2S + 1 S + 1 Subst.) Rückfluß 95 bis 110°.	*Blau.*
D. 161 665 E. 22 823/02 F. 328 122 A. 728 623 Erloschen.	298. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1902. **A. M.:** Indophenol [157] aus o-o'-Dichlorphenol [107] + Dialkyl-p-phenylendiamin [159], ev. zur Base reduziert. **Na_2S + S + Glycerin.** (200 Na_2S + 84 S + 60 Glycerin + 60 Subst.) Rückfluß 94°.	*Blau.* H_2O: unlöslich. Na_2S: warm leicht löslich. H_2SO_4: blau. Alkohol: sehr wenig blau löslich.
D. 152 689 E. 24 930/03 F. 339 156 A. 779 860 — D. 139 204 A. 709 151 F. 303 524 D. 161 665 E. 23 418/02 Erloschen 1907.	299. *Badische, Ludwigshafen.* 1903. **A. M.:** Indoph. aus Dichlor-p-phenylendiamin [118] + Phenol [119] (red.) [157]. **Na_2S + S.** (240 Na_2S + 240 H_2O + 40 S + 80 Subst.) 120° Rückfluß oder bei höherer Temp. (160°) eintrocknen. Aus 80 T. Indophenol resultieren 184 T. Farbstoff. — Dasselbe Ausgangsmat. mit hohem Polysulfid (bis Na_2S_8) gebracht Nr. 273.	*Violettblau bis violett.* Na_2S: blauviolett, küpt schon kalt ebenso wie sein zugehöriges Indoph. H_2SO_4: blau. Färbt: als Leukoverbind. graue, farbschwache Töne, an der Luft erfolgt die Oxydation zum Farbstoff.
Anmeldung B. 60 984	Halogenhaltige Thiosulfosäuren der Dialkylamino-oxydiphenylamine.	Schon gebracht Nr. 332.

D. 178 089 E. 3 083/05 F. 351 451 A. 790 167 F. 332 560 *Sandoz* Nr. 292.	300. *Badische, Ludwigshafen.* 1904. **A. M.:** Indophenol [157] 1. aus o-o'-Dichlorphenol [107] + p-Phenylendiamin [118], 2. aus p-Aminophenol + Xylidin. **S allein.** (18,5 S + 26,9 vorher mit 4 NaOH + 10 H_2O bei 160 bis 165° eingetrockn. Subst.) 4 bis 5 Std. 140 bis 142°. In 60 Na_2S + etwas NaOH lösen, mit Luft fällen.	*Blau.* 1. Na_2S: kalt schwer lösl., warm: farbl. Küpe. Zum Unterschied v. F. 332560. kalt nicht färbbar. 2. Ebenso. Färben: kalt schwach, heiß intensiv.
D. 197 083 Zus. 192 530 E. 7 148/07 F. 385 673 A. 864 644	301. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1907. **A. M.:** Arylsulfoderivate des Indophenols aus p-Aminophenol + o-Chloranilin (p-Toluolsulfo-p-amino-m-chlor-p'-oxydiphenylamin) [159]. **Na_2S + S.** (30 Na_2S + 15 S + 20 H_2O + 10 Subst.) 48 Std. Rückfluß. Durch Luft od. Säure ausfällen. Abspalten der Toluolsulfogruppe wie im Hauptpatent Nr. 280.	*Blau.* Färbt: wesentlich röter als der Farbstoff des Hauptpatents.
D. 172 079 E. 6 198/06 A. 841 877	302. *Griesheim-Elektron.* 1905. **A. M.:** Indophenol [157] aus p-Aminophenol + o-Chlormonomethylanilin [119], besser als Indophenol verschmolz. **Na_2S + S + NaOH** ev. + Glycerin. (240 Na_2S + 96 S + 50 H_2O bei 50° + 74,5 Subst. + 35 NaOH von 35° Bé) 14 Std. 115° Rückfluß. Ebenso mit Tri- oder Pentasulfid.	*Blau.* Na_2S: rötlichblau (röter als D. 133 481). Glycerin: warm rötlichblau. Färbt: wasch-, licht-, säure- und kochechte Töne, röter wie D. 133 481.
D. 205 391 Erloschen.	303. *Kalle, Biebrich.* 1907. **A. M.:** Kondensationsprod. von Nitrosophenol + p-Chlor-o-nitrodiphenylamin (reduziert) [93]. **Na_2S + S.** (25 Na_2S + Base aus 10 Nitroverb. bei 70 bis 80° nach $^1/_2$ Std. + 5,4 S) 20 Std. Rückfluß 120 bis 130°. Aussalzen, HCl fällen.	*Blau.* H_2O: unlöslich. Na_2S: klar löslich. Färbt: klar blaue, völlig säureechte Töne. Der Farbstoff ist chlorhaltig.

5. Indokörper mit mehr als zwei Kernen.

D. 150 553 E. 16 823/02 F. 323 202 A. 723 154	304. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1902. **A. M.:** Indophenole [157] aus p-Aminodiphenylaminen + Phenolen = 1. Phenylaminooxydiphenylamin [161] u. 2. Phenylaminophenyl-p-oxytolylamin [161]. **Na_2S + S.** (55 Na_2S_5 fest + 27,6 Subst. in 150 Alkohol) 24 Std. Rückfluß. Alkohol abdestillieren, Wasser lösen; Luft fällen. Auch in gewöhnl. Polysulfidschmelze in 2 bis 3 Std. bei 140 bis 150° darstellbar. In diesem Falle wird die Schmelze mit Salzwasser angerührt u. der Farbst. filtriert.	*Blau.* H_2O: unlöslich. Na_2S: blau. 1. Alkohol: unlöslich. 2. „ schwer löslich. 1. Anilin heiß: tiefblau. 2. „ „ rotblau. 1. H_2SO_4: stahlblau. 2. „ grünblau. 1. Na_2S: gelbgrün. 2. „ rotviolett. Färben: 1. indigblau, 2. röter blau.

D. 153 130 E. 6 552/04 A. 763 193 Erloschen.	305. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1903. **A. M.:** Indophenol aus p-p′-Diaminodiphenylamin + 2 Mol. Phenol; red. zur Base [161]. **Na_2S + S** + Glycerin. (80 Na_2S + 34 S + 40 Glycerin + 30 Base) 6 Std. 100 bis 110°.	*Blau.* H_2O: unlöslich. NaOH: blau. H_2SO_4: grün. Färbt: klar grünstichig, sehr echt.
D. 153 994 E. 22 824/02 Erloschen.	306. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1903. **A. M.:** Indophenol aus p-p′-Diaminodiphenylamin + 1 Mol. Phenol, ev. red. zur Base [161]. **Na_2S + S** + Glycerin. (80 Na_2S + 34 S + 10 H_2O + 30 Subst.) 8 Std. 115° Rückfluß. Luft fällen.	*Blau.* H_2O, Soda: unlöslich. NaOH: rotblau. H_2SO_4: grünblau. Na_2S: olivgrüne Küpe. Färbt: indigoähnl., echter und reiner als F. 289 244 und F. 304 884.
A. 727 387	307. *E. Kraus, auf Basler Ind.* 1902. **A. M.:** Kondensationsprod. von Nitrosophenol + aromatischen Alphylverbindungen (Alphylamino-p-oxydialphylamin) [161]. **Na_2S + S.**	*Blau.* Färben: säure-, walk- und lichtechte Töne.
D. 178 088 E. 3 083/05 F. 351 451 A. 790 167 F. 332 560	308. *Badische, Ludwigshafen.* 1904. **A. M.:** Indophenol aus 1 Mol. Phenol + 1 Mol. p-p′-Diaminodiphenylamin, reduziert zur Base [161]. **S allein.** (27,6 Subst. + 4 NaOH + 10 H_2O bei 160° eintrocknen + 20,5 S), wenn die Reaktion bei 150° vorüber ist, 4 Std. 165° dann 2 bis 3 Std. 175°. Nun mit weiteren 7,1 S gemischt noch 2 Std. 180 bis 185°, dann + 75 Na_2S + H_2O + etwas Lauge lösen, filtrieren. Luft ausfällen (bei 60°).	*Blau.* Auch in warm. Na_2S schwer löslich, gelblichgrün; an der Luft scheiden sich glänzende Häutchen ab. Anilin auch heiß wenig blau löslich. $CHCl_3$: schw. violettrot. H_2SO_4: leicht blau. Färben: heiß am besten, kalt resultieren nur schwache Färbungen.
D. 218 371 F. 400 022 *L. Haas* A. 931 598 *L. Haas* assign. to *Bad. A.- u. S.-Fabrik.* A. 919 572 *L. Haas* assign. to *Cassella.*	309. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1908. **A. M.:** Indophenolartiges Kondensationsprodukt von Carbazol und Nitrosophenol [160]. **Na_2S + S.** (1 bis 1,5 Na_2S + Indophenol aus 1 T. Carbazol bis zur Entfärbung erwärmt + 1 bis 1,5 S eindampfen).	*Blau.* Hydronblau (siehe S. 9). Färbt: im Na_2S-Bade sehr intensiv dunkelblau. Licht- und besonders chlorechte Färbungen.

D. 221 215 F. 413 755 F. 400 022 *L. Haas.*	310. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1909. **A. M.:** Indophenol aus Carbazol + Nitrosophenol (Homologe, Substitutionsprodukte usw.) [160]. **Na_2S + S + Cu-Salze.** (144 Na_2S + 93 S + 40 Base mit 22 NaOH von 20° Bé angerührt + 14 $CuSO_4$) 18 Std. Rückfl. 125°. Mit Salzwasser verreiben. Aus Na_2S-Lösung umlösen, Luft fällen.	*Schwarz.* Indocarbon S, SF. Färbt: volle, blauschwarze, sehr chlorechte Nuancen.

Die D. R. P. 222 640, 224 590, 224 591, 227 323, 235 364 und 238 857 beziehen sich auf Indophenole aus Carbazolderivaten (Halogenderiv. d. Carb.: D. R. P. 235 836 und F. P. 427 900; Überführung der schwefelhaltigen Farbstoffe in Bisulfitverb.: Anm. C. 20112, *Cassella* vom 9. Dez. 1910) und Nitrosophenol. Die resultierenden schwefelhaltigen Farbstoffe sind nur bei niederer Schwefelung Schwefelfarbstoffe, höher geschwefelt aber Küpenfarbstoffe die in Na_2S unlöslich sind und hier nicht in Betracht kommen.

Vgl. die Angaben in D. R. P. 235 364, ausgegeben am 12. Juni 1911.

Anmeldung A. 19 131 Zurückgezogen.	311. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1911. **A. M.:** Kondensationsprodukt von Thiodiphenylamin [21] (N-alkylierte oder nicht alkylierte Thiodiarylamine) + Nitrosophenol [160]. **Na_2S + S** mit oder ohne **Cu** ev. Glycerin. (72 Na_2S + 60 S + 250 Alkohol + 15 Subst.) 48 Std. Rückfluß.	*Grünblau.*
Österr. Anmeldung A. 9836 Klasse 22a.	312. *1. Österr. Sodafabrik Hruschau u. E. Kraus Mährisch-Ostrau.* 1910. **A. M.:** Sulfosäure die man durch Einwirkung neutraler Sufite auf das Indophenol [160] aus Diphenylamin + Nitrosophenol erhält. **Na_2S + S.**	*Blau.* (Österr. Pat. Bl. 1911, Nr. 16 S. 810).

6. Indokörper mit Naphthalinderivaten als Komponenten.

(Siehe auch D. R. P. 132 212 Nr. 281, S. 415.)

D. 131 999 E. 7 349/99 F. 287 518 A. 665 547 Erloschen 1903.	313. *Société anonyme, St. Denis.* 1899. **A. M.:** Indophenol [161] aus p-Phenylendiamin + α-Naphthol. **S allein.** (15 S + 10 Indophenol) bei 130 bis 140° eintrocknen. 4 Std. allmählich auf 200°. Gemahlen, mit Na_2S eindampfen und auf 200 bis 250° erhitzen (kräftige Reaktion).	*Schwarz.* Rohschmelze Na_2S: hellgrün. NaOH: unlöslich. Na_2S: schwer grüngrau. H_2SO_4: schwer grüngrau. H_2SO_4 + HNO_3: leicht löslich, schmutzig violett. Färbt oxydativ fixiert: 1% violettgrau, 20% tiefschwarz.

D. 179 839 E. 17 540/05 F. 357 587 A. 821 378 D. 132 212 F. 284 387 A. 778 478 Erloschen.	314. *Chr. Ris, Düsseldorf.* 1905. **A. M.:** Indophenol [161] aus α-Naphthol + p-Aminodimethylanilin (Konst. S. 59). **Na_2S + S.** (40 Na_2S + 15 S + 25 Subst.) 115° Rückfluß. Das Leukoindophenol scheidet sich als Öl aus, bleibt ungelöst, reagiert aber während der Schmelzdauer (8 bis 10 Std.) unter H_2S-Entwicklung. Die Homologen geben meist trübere p-Phenylen- und m-Toluylendiamin z. B. dunkelviolette Farbstoffe. Mengen und Bedingungen (Autoklav-Alkohol-Glycerinschmelze) variabel, Temp. aber nicht über 160°.	*Violett bis Blau.* Kleine kupferglänz. Prismen aus Benzol. Die Farbstoffe besitzen noch Indophenolcharakter, sind durch Säuren spaltbar. Na_2S: hell grünlichgelb. In org. Solv. auch in Äther löslich. H_2SO_4: zersetzt. Färben: sehr licht-, wasch- und alkaliecht, absolut säureunecht.
A. 778 478	315. *K. Elbel, auf Kalle, Biebrich.* 1904. **A. M.:** Indophenol [157] aus Monochlor-α-naphthol [138] + Dimethyl-p-phenylendiamin [159]. **Na_2S + S.**	*Blau.* H_2O: unlöslich. Alkohol: blau löslich. Färbt: echte grünliche Indigotöne.
Anmeldung F. 28 289 u. Zus. F. 30 562 vom 25. Aug. 1910, ausgelegt 25. Okt. 1911.	316. *Bayer, Elberfeld.* 1910. **A. M.:** Indophenole aus Aryl-α-naphthylamin + p-Aminophenol [161]. **Na_2S + S + Cu-Salze.**	*Grün.* Vgl. Nr. 320, S. 425.
D. 181 987 E, 22 734/01. F. 315 669 Zus.	317. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1901. **A. M.:** Verschiedene Indophenole [157]: 1. α Naphthylamin + p-Aminophenol 2. letzteres mit Äthyl-o-toluidin 3. mit Äthyl-α-naphthylamin 4. mit 1,2-Naphthylaminsulfosäure. **Na_2S + S.** (25 Na_2S + 13 S + 5 Subst. + 50 Alkohol) 24 Std. im Wasserbade sieden. Auch in H_2O-Lösung ausführbar.	*Blau.* 1—4. H_2O: wenig. NaOH: rotviolett. Na_2S: Küpe. H_2SO_4: 1. blauschwarz, 2. reinblau, 3. trübblau, 4. reinblau. Färben: 4. grünblau. Oxyd: H_2O_2 reinblau.
Anmeldung A. 9 948 E. 11 003/03 F. 332 104 A 741 030 Versagt 1906.	318. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1903. **A. M.:** Indophenol [161] aus α-Naphthylamin (oder aus seiner Sulfosäure) + p-Aminophenol (Hom. u. Deriv.) **Na_2S + S + Cu-Salze.** (50 Na_2S + 20 S + 10 Subst. + 5 $CuSO_4$) 20 Std. Rückfluß. Mit Luft fällen.	*Grün.* Na_2S: grün. NaOH: schwer grünlich. H_2SO_4: bläulich grün.
D. 187 823 E. 23 864/06 A. 843 156 D. 132 312 F. 315 669 A. 741 030	319. *Griesheim Elektron.* 1905. **A. M.:** Indophenol [161] aus naphthylierten Arylsulfamiden, z. B. Naphthyl-p-tolyl- oder -benzoylsulfamid [s. 115] + p-Aminophenol und seinen Chlorderivaten. **Na_2S + S + Cu-Salze.** (168 Na_2S + 67 S + 8 $CuSO_4$ oder 2 Kupferbronze + 46 Subst.) 20 Std. 120°.	*Grün.* H_2O: schwer löslich. H_2SO_4: blau. Na_2S: grün. Färbt: sehr waschecht grün, löslicher als A. 741 030.

D. 162 156 E. 11 863/04 F. 343 377 F. 350 083 A. 776 885 D. 123 922 D. 132 212	320. *Sandoz, Basel.* 1904. **A. M.:** Indophenol aus Phenyl- bzw. Tolyl-1-naphthylamin-6,7 oder 8-monosulfosäure + p-Aminophenol (dessen Homologe und Derivate nicht in Betracht kommen) [161]. **Na_2S + S** ev. **+ Cu.** (100 Na_2S + 40 S + 100 H_2O + 40 Subst.) 20 Std. 120°. Der größte Teil des Farbstoffes ist dann als bronzige Masse abgeschieden. Kupferzusatz (15% Cu-Pulver) erzeugt sehr rein gelbgrüne Nuancen.	*Grün.* H_2O: blaugrün. Kupferfarbstoffe: H_2O: gelbgrün. Na_2S heiß: bräunl. Küpe. Alkohol: schwer löslich. Tolylfarbstoffe: H_2O: blau bis gelbgrün. +NaOH: blaue Fällung. H_2SO_4: stahlblau. Alkohol: etwas leichter löslich als die Phenylfarbstoffe.
Anmeldung A. 8471 E. 22 385/01 E. 22 734/01 F. 315 669 u. Zus. A. 756 403 F. 338 761 F. 284 387 R. 13 377/08 Zurückgez. 1904.	321. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1901. **A. M.:** Indophenol [161] aus p-Aminophenol + 1,2-, 1,6- oder 1,7-Naphthylaminsulfosäure [140]. **Na_2S + S** (am besten Na_2S_5). (25 Na_2S + 13 S + 5 Subst. als Paste). Rückfluß 24 Std. Wasserb. Die Farbstoffe scheiden sich meist krystallinisch aus.	*Dunkelgrünblau.* H_2O: blau. +NaOH: rotviolett. H_2SO_4: blau. Oxyd (H_2O_2): blau. Nach dem franz. Zus. vom 11. Nov. 1901 wird in alkoholischer Lösung gearbeitet.
A. 802 049	322. *Levinstein u. Neef, Manchester.* 1904. **A. M.:** Kondensationsprod. [160] von Nitrosophenol + Clevesäure [140] zum Indophenol und reduziert zur Base. **Na_2S + S.**	*Grünlichblau.* H_2O, NaOH, Soda, Anilin usw. unlöslich.
Anmeldung A. 20316 (ausgelegt den 4. Sept. 1911.)	323. *Aktiengesellschaft Berlin.* *1911.* **A. M.:** Indophenol aus Perimidin + p-Aminophenol oder seinen Derivaten (2,6 Dichlor-p-aminophenol.) **Na_2S + S.** (40 Na_2S [22%] + 13 S + 17,1 Subst.) in alkohol. Lös. 60 Std. Rückfl. Glycerin od. andere Lösungsmittel auch anwendbar.	*Grün.* Schöne dunkelgrüne sehr echte Töne. Perimid. (Ringgeb., Kond.-Prod. von 1, 8-Naphthylendiamin mit Aldehyden, Ketonen (D. 122475), Säuren u. dgl.): Ann. **365**, 53 ff.; Ber. **42**, 3674 ff.

7. Indophenolthiosulfosäuren.

(Siehe Konstitution S. 44 ff., Org. Ausgangsmaterialien S. 162).

D. 120 560 E. 21 832/98 F. 288 465 A. 641 587—89 Erloschen 1904.	323. *Clayton Co., Manchester.* 1898. 1. p-substituierte Benzolderivate (p-Aminophenol, p-Phenylendiamin, Hydrochinon usw.) werden bei Gegenwart von Thiosulfat zu Thiosulfosäuren [162] oxydiert, diese oxydiert man 2. weiter mit der 2. Komponente (o- oder p-Aminophenol, Phenylen- oder Toluylendiamin zu chinoiden Zwischenkörpern [163], die 3. durch Kochen in saurer Lösung in die Farbst. verwandelt werden.	*Schwarze u. braune Nuancen.* H_2O: alle unlöslich. H_2SO_4: wenn löslich, mit dunkler Farbe. Soda: schwer löslich mit dunkler Farbe. Na_2S: braun bis schwarz. Verd. Säuren: fast stets unlöslich.

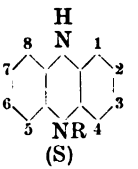
D. 127 856 Zus. 120 560 E. 21 832/98 A. 641 953 A. 641 587—89 Erloschen 1904.	325. *Clayton Co., Manchester.* 1898. Die drei Operationen des Hauptpatentes werden a) in zwei vereinigt: die zur Bildung der Indokörper befähigten Komponenten werden in Lösung bei Gegenwart von Thiosulfat zusammen oxydiert und in der zweiten Operation mit Säure zum Farbstoff verkocht oder b) in eine Operation, indem man vom fertigen Indokörper ausgeht und diesen oder seine Leukoverbindung bei Gegenwart von Thiosulfat oxydiert, um die gebildeten Polythiosulfosäuren sofort sauer zum Farbstoff zu verkochen [164].	*Schwarze Nuancen.* H_2O: unlöslich. Soda: alle schwer oder unlöslich; wenn löslich, in violetten, schwarzen oder blauen Nuancen. Na_2S: blau, violett, grün, violettschwarz usw. H_2SO_4: ähnliche bunte Farben. ——— Färben: blau, grün, bräunlichviolett bis braunschwarz.
D. 128 916 Zus. 120 560 E. 5 039/99 A. 641 589 A. 641 953 A. 641 954 Erloschen.	326. *Clayton Co., Manchester.* 1899. Statt der Körper des Hauptpatent. werden ihre Homologen, Derivate usw., die zur Bildung von Indokörpern befähigt sind verwendet. Z. B. p-Diamine und ihre Diod. Tetrathiosulfosäuren, als 1. Komponenten mit o-Toluidin, Anisidin, Chloranilin, Kresol, Resorcin usw., als 2. Komponenten, und zwar in einer Operation ohne, oder in zwei Operationen mit Isolierung der Zwischenkörper [164].	*Schwarz.* H_2O: unlöslich. Sulfite: oft löslich. Soda: zunächst löslich, bei längerem Kochen wegen Abspaltung der Sulfogruppen unlöslich.
D. 130 440 Zus. 120 560 E. 22 460/98 Erloschen.	327. *Clayton Co., Manchester.* 1900. Ein Teil der 1. Komponente des Hauptpatentes wird ersetzt a) durch Körper, die mit der 2. Komponente identisch, b) von ihr verschieden sind, c) durch Körper, die mit der 1. Komponente Indokörper zu bilden vermögen, d) durch die Indokörper selbst oder ihre Leukoverbindungen. Statt der so erhaltenen 2. Komponente kommen auch ihre Thiosulfosäuren zur Anwendung [162 ff.].	*Schwarze Nuancen.* Soda: sämtlich unlöslich. Na_2S: an der Luft meist in blau veränderlichen, olive, grünlich oder dunklen Nuancen löslich. H_2SO_4: verschiedene Farben, zuweilen schwer lösl. ——— Färben: meist blau, violett oder grünschwarz.
D. 127 440 Zus. 120 560 E. 5 039/99 A. 641 953 A. 641 954 Erloschen.	328. *Clayton Co., Manchester.* 1899. Bei Anwendung geringerer Mengen Thiosulfat, als zur Bildung der Dithiosulfosäuren nötig ist, vollzieht sich die Farbstoffbildung beim sauren Verkochen (vermutlich über die Monothiosulfosäuren) am besten in einer Operation zu vorzugsweise braunen Farbstoffen.	*Braune Nuancen.* H_2O: unlöslich. Soda: schwer bis unlöslich. H_2SO_4: braune Töne. ——— Färben: braun, violettbraun, schwarzbraun.

Anmeldung C. 8 528 Zus. 120 650 E. 18 658/99 A. 641 953 Zurückgezogen.	329. *Clayton Co., Manchester.* 1899. Man verwendet statt der p-Benzolderivate des Hauptpatentes o-Derivate (o-Phenylendiamin, Triaminobenzol usw.). Man bildet auch hier durch die Oxydation mit Chromat bei Gegenwart von Thiosulfat zunächst die Thiosulfosäuren, oxydiert mit der 2. Komponente weiter zum chinoiden Körper und kocht mit Schwefelsäure zum Farbstoff um.	*Braun.* H_2O, Soda: unlöslich. NaOH: teilweise leicht lösl. Na_2S: braun. H_2SO_4: violettschwarz. Oxyd: dunkler, aber echter.
D. 135 563 Das englische Patent E. 12327/01 beschreibt das Färben von Wolle oder Baumwolle mit diesen und den Farbstoffen der folgenden Patente. Man verwendet die Farbstoffe selbst, oder ihre Leukoverbindungen. Erloschen 1906.	330. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. A. M.: Mon-o-dialkyl. Indaminthiosulfosäure, z. B. das Indamin aus m-Phenylendiamin + p-Aminomonomethyl-o-toluidinthiosulfosäure [167], oder die aus ihnen entstehenden Thiazine [168]. $Na_2S + S$. (700 Na_2S + 300 Subst. [Preßkuchen] lösen, nach $^1/_4$ Std. + 100 S) 24 Std. Rückfluß bis eine Probe Chloroform nicht mehr rot färbt (S. 54). In Wasser lösen, mit Luft fällen.	*Violett.* Färbt im Na_2S-Bade schon kalt (besser bei 40°) sehr echte, violettblaue Töne. Gedämpft: röter, ebenso andere Oxydationsmittel (H_2O_2, Chromat). Mit Nitrodiazobenzol geht die Faserfärbung in Violettschwarz über. Diazotiert und entwickelt entstehen dunklere Töne.
D. 153 361 E. 4 024/01 E. 19 440/01 F. 328 063 A. 755 428 F. 308 557 und Zusatz: denselben Farbstoff ohne Phenolzusatz. E. 12 327/01 Erloschen 1905.	331. *Badische, Ludwigshafen.* 1902. A. M.: Indophenolthiosulfosäuren aus arom. Alkyl-p-diaminothiosulfosäuren + Phenol [165] oder die entsprechenden Thiazine [168 u. 54 (Methylenviolett)]. $Na_2S + S$ + **Phenol** (oder Phenolalkali). (240 Na_2S + 85 Phenol bei 136° + 60 Methylenviolett + 60 S rasch eintragen) 142° Rückfluß, bis Subst. verschwunden ist. Mit Luft oxydieren, mit Salz fällen (in der Wärme).	*Blau.* Indigoähnliches Pulver. Na_2S: Küpe. NaOH: warm leicht löslich, Schmelzprod. ohne Phenolzusatz unlöslich. Aus der alkalischen Lösung mit Luft nicht fällbar, nur mit CO_2, NaCl und KCl. Färbt: besser kalt, auch in der Küpe färbbar. Oxyd: keine Nuancenänderung, aber echter.
Anmeldung B. 60 984 Veröffentl. 3. Aug. 1911.	332. *Badische, Ludwigshafen.* 1911. A. M.: Wie vorstehendes Patent (153 361). $Na_2S + S$ (mindestens Na_2S_5 bis Na_2S_8) (Ansatz wie Nr. 273) alkoholische oder wäßrige Rückflußkühlerschmelze.	*Blau.* Na_2S: unlöslich (s. Nr. 273). Färbt: aus der Hydrosulfitküpe hervorragend echte blaue Töne.
Anmeldung B. 32 278	*Badische, Ludwigshafen.* 1907.	Schon gebracht Nr. 278.
Anmeldung B. 28 701 E. 4 024/01 F. 308 557 u. Zus. A. 679 199 E. 12 327/01 Versagt 1906.	333. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. A. M.: Indophenolthiosulfosäuren oder die aus ihnen erhaltenen Thiazine (Methylenviolett) [168]. $Na_2S + S$. (120 Na_2S + 50 S + 50 H_2O + 40 Subst.) Einige Std. 125°. Mit Luft fällen.	*Blau.* The Complete Specification der zugehör. E. P. enthält sehr genaue Vorschriften zur Herstellung der Farbstoffe.

Anmeldung B. 30 050 Zus. **B.** 28 701 E. 4 024/01 F. 308 557 A. 777 323 Zurückgez. 1905.	334. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. **A. M.:** Indophenolthiosulfosäuren oder die aus ihnen erhaltenen Thiazine (Methylenviolett) [168]. $Na_2S + S$ in alkoholischer Lösung.	*Blau.* H_2O und Soda wenig lösl. Färbt aus kalt. Na_2S-Bade, aber auch bei Gegenwart von Traubenzucker aus NaOH-haltigem Bade. Nitrodiazobenzol-Nachbeh. bewirkt grünere Töne.
D. 167 012 E. 15 763/05 F. 357 600 A. 820 501 Konstitut. S. 48. Org. Ausgangsmaterialien S. 165.	335. *Badische, Ludwigshafen.* 1905. 1. Benzochinon [120] und seine Halogenderivate. 2. Schweflungsmittel (H_2S, Thiosulfat, Na_2S, CNSK usw.). 3. Mono- und asymmetrisch dialkylierte p-Diaminthiosulfosäuren (oder ein Gemenge von Thiosulfat und Diamin) werden in Wechselwirkung gebracht. Dabei entsteht geschwefeltes Hydrochinon, das abgeschieden, oder in Lösung direkt mit der Diaminthiosulfosäure zur Bildung des Methylenblauzwischenproduktes in Reaktion gebracht wird. Die entstehenden Produkte werden durch Behandeln mit alkalischen Flüssigkeiten in die Farbstoffe bzw. ihre Leukoverb. übergeführt [165].	*Blau bis Blaugrün.* z. B. Farbstoff aus der Thiosulfosäure des 2, 6-Dichlorchinons + Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure bildet ein violettes Pulver, unlöslich in NaOH, Aceton usw., kaum lösl. in H_2O und heißem Eisessig. H_2SO_4: reinblau löslich, ebenso in Anilin und Phenol; Küpt in Na_2S blau. Färben alle: kalt blau, heiß grün. Die weiteren Beispiele der Farbstoffbildung siehe Orig.-Patent.
D. 178 940 Zus. 167 012 E. 15 763/05 F. 357 600	336. *Badische, Ludwigshafen.* 1905. Man stellt zuerst (S. 165) die Thioderivate der Hydrochinone dar, und bringt sie in Wechselwirkung mit den mono- und asymmetrisch dialkylierten p-Diaminthiosulfosäuren [163]. Dithiohydrochinone [166] führen zu grün-, Monothioderivate zu rotstichigblauen Farbstoffen.	*Blau bis Blaugrün.* Aceton, Eisessig, Nitrobenzol wenig oder unlöslich. Anilin u. Phenol: gut lösl. H_2SO_4: violett bis tiefblau. NaOH: fast völlige Lösung. Na_2S: bräunlichgelbe Küpe.
D. 179 225 Zus. 167 012 E. 15 763/05 F. 357 600	337. *Badische, Ludwigshafen.* 1905. Das Verfahren des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, daß die Einwirkungsprodukte von Chinon [120] und z. B. Thiosulfat oder die fertig gebildeten Hydrochinonthioderiv. (erhalten nach D. 175070) mit p-Diaminthiosulfosäuren [163] bei Gegenwart milder Kondensationsmittel in Wechselwirkung gebracht werden, so daß dem Molekül der saure Thiorest erhalten bleibt und die Farbstoffe aus saurem Bade Wolle, aus alkalischem Baumwolle direkt anzufärben vermögen.	*Blau bis Blaugrün.* z. B. Farbstoff aus Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure + Dichlorhydrochinonmonothiosulfosäure: krystallisiert erhaltbar; H_2O kalt: leuchtend grünlichblau löslich. +NaOH, Soda oder NaCl fällbar. In Anilin, Phenol, Nitrobenzol, H_2SO_4: violettblau löslich +Na_2S: Küpe.

D. 140 964 E. 11 163/01 F. 303 524 Z. f. Farb.-Ind. **3**, 336 Erloschen.	338. *Clayton Co., Manchester.* 1902. Oxydationsprodukt von 21 Phenol-o-disulfid (S. 53) + 36 Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure [163] in je 1400 H_2O + 5 bzw. 25 Soda mit 350 T. Na-Hypochlorit (19 T. aktivem Chlor entsprechend) bei gewöhnlicher Temperatur. Die blaugrüne Lösung auf 70° erhitzt gibt einen voluminösen blauen Niederschlag. Aus der neutralisierten Lösung wird der Farbstoff mit Salz gefällt (ev. vorsichtig trocknen).	*Blau.* Na_2S: kalt leicht blau löslich, erwärmt Küpe. Färbt: direkt licht-, walk-, säure- und alkaliecht. Konst. S. 53.
E. 9 969/02 Siehe Nr. 269 ff.	339. *Basler Chem. Industriegesellsch. 1902.* **A. M.:** Indophenole [161] z. B. aus p-Aminodimethylanilin oder seiner Thiosulfosäure und Phenol. **$Na_2S + S$.** (40 Na_2S + 5 S + 10 Subst.) Druckschmelze oder am Rückflußkühler bei 120° und höher verschmelzen.	*Blau.* Tiefblaue Pulver, die in Na_2S je nach der Schwefelung röter oder grüner blau löslich sind.

V. Gruppe: Azine.



R = H subst. oder nicht subst. Phenyl, Alkyl usw.

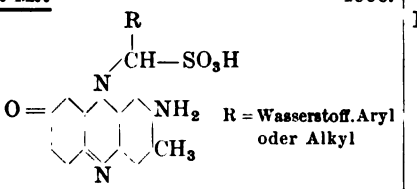
1. Thiazine.

D. 153 361	*Badische, Ludwigshafen.* Thiazin.	Gruppe VI, Nr. 331.
D. 138 255 E. 6 987/02 F. 319 965 A. 750 113 Erloschen.	340. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. **A. M.:** Methylenviolett [168] u. Analoga. **Trithiokohlensäure.** (90 Na_2S + 240 Alkohol + 45 CS_2 geschüttelt + 26 Subst., gelöst in 300 Alkohol) Rückfluß, bis Subst. verschwunden. Alkohol abdestilliert. Auch in geschlossenen Gefäßen bei 120°. Wasser statt Alkohol führt leicht zu dem blauen Farbstoff der Anm. B. 28 701 = Nr. 333.	*Grün.* Alkali: grünblau. Anilin: heiß schwer grün löslich. H_2SO_4: schmutzig oliv. Soda, H_2O: unlöslich. Färbt: grünblau. Der Diäthylfarbstoff ist sehr ähnlich.

D. 141 461 Zus. 138 255 E. 6 987/02 F. 319 965 A. 750 113 F. 308 557 Erloschen 1908.	341. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. A. M.: Methylenviolett [168] oder die blauen Farbstoffe der beiden Anmeldungen B 28701 und B 30050 (Nr. 333 u. 334), die Farbstoffe des F. P. 308557 (Dezember-Zusätze), die aus Dimethylaminoindophenolthiosulfosäure mit alkohol. Na_2S_4 entstehen. **Trithiokohlensäure.** (100 entwässertes Na_2S_4 in 600 Alkohol + 40 Farbstoff aus Methylenviolett + 50 CS_2) Rückfluß, bis der blaue Farbstoff verschwunden ist. Luft fällen.	*Grün.* Wie Hauptpatent.
D. 141 358 E. 15 600/02 F. 322 784 A. 777 323 Ch. Ind. **1906**, 296	342. *Badische, Ludwigshafen.* 1902. A. M.: Methylenviolett [168]. **Chlorschwefel.** (700 Oleum oder Monohydrat, Chlorsulfonsäure usw. bei 10° + 100 Subst. und innerhalb 2 Std. + 100 Chlorschwefel) 30 bis 35°, bis Methylenviolett verschwunden ($CHCl_3$ Probe S. 54). Eis, NH_3 neutralisieren, Luft fällen.	*Violettblau.* Chloroform: schwer blau bis blauviolett ohne Fluorescenz. Na_2S: kalt violett, warm Küpe. Konz. HCl: rein blau. Färbt: am besten kalt. Oxyd: keine Nuancenänderung, erhöht Echtheit.
D. 141 357 E. 15 600/02 F. 322 784 A. 777 323	343. *Badische, Ludwigshafen.* 1902. A. M.: Der blauviolette Farbstoff D. 141 358 aus Methylenviolett + Chlorschwefel [178]. **$Na_2S + S$.** (100 Na_2S + 30 Subst. lösen + 30 S) bei 170° rasch eintrocknen oder Rückfluß 3 bis 4 Std. 110 bis 115°, bis Ausgangsmaterial verschwunden.	*Blau.* Chloroform und konz. HCl: fast unlöslich. Na_2S: blau bis blauviolett. Färbt: kalt oder heiß sehr echte blaue Töne. Oxyd: klarer; die Nuancen werden mehr oder weniger verändert.
D. 99 039	*Vidal*, Thiazine (Tetraphentrithiazin).	Gruppe VI, Abteil.: 5.

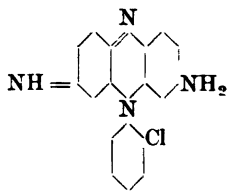
2. Phenazinderivate.

D. 120 561 E. 7 333/00 F. 299 532 Erloschen.	344. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. A. M.: 3-Oxy-6-aminophenazin-2-sulfosäure [171]. **$Na_2S + S$.** (85 Na_2S + 35 S + 25 Subst. als Na-Salz) allmählich 165° eintrocknen. Direkt verwenden oder H_2O lösen, Salz fällen.	*Schwarz.* Na_2S: blauschwarz. +NaOH: schmutzig blau. H_2SO_4 oder Oleum von 25% violettschwarz. Red. Zinkstaub: Küpe.

Anmeldung *A. 6872* F. 299531 Zurückgez. 1900.	345. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. A. M.: 3-Oxy-6-aminophenazin [171]. $Na_2S + S$. Längere Zeit auf 145°, bei 160 bis 170° schließlich eintrocknen, ev. H_2O lösen, Salz fällen.	*Schwarz.* Na_2S: blauschwarz. +NaOH: indigblau. H_2SO_4: blauviolett. Oleum: blauviolett.
D. 126175 E. 14836/00 F. 303107 A. 701435	346. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1900. A. M.: 1.) 3-Oxy-6-aminophenazin [171]; 2.) 3-Oxy-6-aminophenazinsulfos. [171]; 3.) 3-Oxy-6-aminophenazincarbons. [171]; 4.) 1-Methyl-3-amino-6-dimethylaminophenazin [171] (siehe Toluylenrot); 5.) 3, 6-Dioxy-N-phenylazin: Safranol [171]; 6.) 3, 6-Dioxy-N-äthylphenazin: Äthosafranol [171]; 7.) 3-Amino-6-oxy-N-phenylazin (Phenosafraninon) [172]; seine Sulfo- und Carbonsäuren. $Na_2S + S$. (50 Na_2S + 20 S + 10 H_2O + 10 Subst.) 140 bis 150°, bis in H_2O schwarzviolett löslich, bei 170° eintrocknen. Auch in geschlossenem Gefäß oder Rückfluß.	*Violett bis Bordeaux.* Immedialmarron u. a. H_2O: 1. dunkelbraun, 2. 3. 4. braun, 5. blau, 6. u. 7. rot. H_2SO_4: 1. violett, 2. 4. braun, 3. braunviolett, 5. blauviolett, 6. 7. rotviolett. Alkohol: 1. 2. 4. 7. braun, 3. 5. 6. violett, 3. 4. fast unlöslich. Färben: 1. 2. 3. 4. braunviolett, 5. blau-, 6. 7. rötlich violett. Oxyd: $CuSO_4$ 1. trüber, 7. wieder blauer.
E. 24008/06 Ber. 39, 2804	347. *Levinstein, (J. Hirschberger, D. Maron.)* A. M.: 1906.  R = Wasserstoff. Aryl oder Alkyl Aminooxytolazin sulfoaryliert (aus dem Kondensationsprodukt [169] von Nitrosophenol + der Toluylendiaminaldehydbisulfitverbindung. $Na_2S + S$ + Cu-Salze. (110 Na_2S + 50 S + 20 Subst. + 14 $CuSO_4$ in 40 H_2O) 10 Std. 120°.	*Rötlich.* Färbt: echte Töne.
E. 17749/07	348. *Levinstein, (Hirschberger, Maron.)* 1907. A. M.: Aminooxyphenazin [171]. $Na_2S + S$ + Ni- oder Co-Salze. (110 Na_2S + 50 S + 66 H_2O + 20 Subst. + 8 Cobaltsulfat in 16 H_2O) 15 Std. 120°. Ähnlich die Farbstoffe aus Äthylsafraninon usw.	*Rötlich.* Na_2S: blau löslich, an der Luft rot werdend. Die Farbstoffe sollen echter und röter sein als jene ohne Co- und Ni-Salze.

D. 208 109 E. 19 548/07 F. 382 412 A. 866 939 D. 126 175 D. 171 177	349. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1907. **A. M.:** 2-Methyl-3-amino-6-oxyphenazin [171]. **Na_2S + S.** (42 Na_2S [100%] + 80 S + Azin aus 15,8 p-Aminophenol) 20 Std. 135° eintrocknen.	*Rotbraun.* Färbt: klar rotbraun. Nuancen als Ersatz für Naturcatechu. Oxyd: sehr echte gelbstich. rotbraune Töne, zum Unterschied von 126 175 und 171 177.
E. 19 548/07	350. *Bayer, Elberfeld.* 1907. **A. M.:** 2-Methyl-3-amino-6-oxyphenazin [171]. **Na_2S + S.** (42 Na_2S als 20 proz. Lös. + 80 S + Azin aus 15,8 Aminophenol und 18 m-Toluylendiamin) 20 Std. Rückfluß 135°.	*Rotbraun.* H_2SO_4: tiefbraun. Färbt auch ohne Kupfer, unter diesen Bedingungen verschmolzen, ein klares Rotbraun (siehe Nr. 351).
D. 171 177 F. 361 608 A. 818 980	351. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1905. **A. M.:** 1.) 3-Amino-6-oxyphenazin; 2.) 3-Amino-2-methyl-6-oxyphenazin; 3.) 3-Amino-6-oxy-N-phenylazin; 4.) 3, 6-Dioxy-N-phenylazin; 5.) 2-Methyl-3-amino-6-oxy-N-äthylazin [171]. **Na_2S + S + Cu** (Metall oder Salze). (83 Na_2S + 38 S + 7 $CuSO_4$ + 15 H_2O) 120 bis 140°. Direkt verwenden oder umlösen. Mengen, Zeiten, Temperaturen, Bedingungen (Rückfluß usw.) variabel. Am NH_2-Stickstoff alkylierte Produkte geben blauere Farbstoffe. Höher erhitzt resultieren trübere, aber echtere Farbstoffe.	*Rötlich bis Rötlichviolett.* Na_2S: 1. 5. rotbraun, 2. gelbbraun, 3. rotviolett, 4. violett. NaOH: 1. rotbraun, 2. gelbbraun, 3. rotviolett, 4. rötlichviolett, 5. rot. Färben: 1. 2. dunkelrot, 3. 4. violettrot, 5. Bordeauxrot. Der Einfluß des Kupfers äußert sich besonders in der Zunahme der Lichtechtheit.
D. 177 709 Zus. 171 177	352. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1905. **A. M.:** Phenosafranin [172] (ebenso verwendbar ist auch Tolusafranin). **Na_2S + S + Cu-Salze.** (550 Na_2S + 250 S + 100 Subst. + 100 $CuSO_4$) 145° Rückfluß 60 bis 100 Std. Setzt man der Schmelze Soda zu, so erhält man blauere trübere Produkte.	*Rötlich bis Violett.* Na_2S heiß: violett blauschwarz. H_2SO_4: braungelb.
D. 179 021 Zus. 171 177	353. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1905. **A. M.:** Jene des Hauptpatentes. Zunächst: **Na_2S + S.** (83 Na_2S + 37,5 S + 15 Azin als salzs. Salz) gibt die Farbstoffe des Pat. 126 175. Nunmehr: **Na_2S + S + $CuSO_4$.** (Farbstoff + 30 Na_2S + 10 S + 7 $CuSO_4$) längere Zeit 110°. Die Farbstoffe sind identisch mit jenen des Hauptpatentes.	*Rötlich bis Violettrot.* Wie Hauptpatent.

D. 222 418	354. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1908. **A. M.:** N-Acetaminophenyl-3, 6-diaminoazin = p-Acetaminosafranin und Homologe [172]. **Na_2S + S + Cu-Salze.** (60 Na_2S + 30 S + 13 Subst. + 5 $CuSO_4$ + 10 H_2O) 20 Std. 120°; Salzsäure fällen.	*Blauviolett.* Echter und farbstärker als die Farbstoffe aus den einfachen Safraninen, klarer als jener des F. 387 238 = Anmeldung A. 14 673.
D. 147 990 D. 120 561 F. 303 107 Erloschen.	355. *Badische, Ludwigshafen.* 1901. **A. M.:** Azine ohne OH-Gruppen, z. B.: Toluylenrotbase [171], ihre Sulfosäure [171], Neutralviolett [171], 3,6-Diamino-2-methylazin [171]. **Na_2S + S** (wenn alkaliunlöslich, zuerst S allein). (625 S + 250 Rotbase bei 180° eintrag.) dann noch mehrere Stunden auf 230°. Auf 180° abgekühlt + 1875 Na_2S eintrocknen.	*Braun.* Sehr echte, egalfärbende, rotstichig braune Farbst. Oxyd: H_2O_2 röter. Nitrosamin: gelber. Cr + Cu: echter, ohne die Nuance zu ändern.
D. 181 125 E. 2 797/06 F. 372 277 A. 829 740 D. 126 175	356. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1905. **A. M.:** N-alkylierte Aminooxyphenyl- oder -tolylazine [171], ferner die halogenhaltigen Azine [172], die bei der Verwendung von Chloraminophenolen bei der Azinbildung entstehen. **Na_2S + S.** (55 Na_2S + 25 S + 10 Subst.) 110 bis 135° Rückfluß. Auch in Alkohol mit oder ohne Druck, bei Verwendung von wasserfreiem oder wasserarmem Na_2S_4.	*Bordeauxrot.* Färben: klare bordeauxrote Töne, bei höh. Schmelztemperaturen entstehen blauere Produkte.
D. 174 331	357. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1905. **A. M.:** a) 2, 4-Dichlor-3-oxy-6-aminoazin; b) 2, 4-Dichlor-3-oxy-6-amino-7-methylazin; c) 4-Monochlor-3-oxy-6-aminoazin; d) N-phenyl-3-oxy-6-aminoazin; e) Dibrom-3-oxy-6-amino-7-methylazin; f) 2, 4-Dichlor-3, 6-dioxy-N-phenylazin; g) Dibrom-3, 6-dioxy-N-phenylazin; h) 3-Oxy-6-amino-7-methyl-4-chlor-N-phenylazin. — [Halogenhaltige Azine im allgemeinen: 172]. **Na_2S + S + Cu.** (83 Na_2S + 37,5 S + 7 $CuSO_4$ + 15 H_2O + 15 Subst.) 110° Rückfluß; eintrockn.	*Rot bis Rotviolett.* Na_2S: NaOH: dunkelrot (a) braunrot gelbbraun (b) gelbbraun braunrot (c) gelbbraun rotviolett (d) rötl.-violett kirschrot (e) rotviolett rötl.-violett (f g) rötl.-violett rot. (h) rot. Färben: a, b, c) dunkelrot, d, e) rotviolett, f, g) violettrot, h) bordeauxrot.

D. 181 327 D. 187 868 Erloschen 1907.	358. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1904. **A. M.:** 2, 4-Dichlor-3-oxy-6-amino-7-methylazin; 2, 4-Dichlor-3-oxy-6-aminoazin]; 4-Monochlor-3-oxy-6-aminoazin; 4-Monochlor-3-oxy-6-amino-7-methylazin [halogenhaltige Azine: 172]; ihre N-alkylierten oder alphylierten Derivate. **Na_2S allein, später $Na_2S + S$.** (40 Na_2S + 10 Hal. Azin mehrere Std. 110 bis 140°, nun + 20 S + 10 Na_2S) eintrocknen oder umlösen.	*Rot bis Violett.* Eisessig: unlöslich. H_2SO_4: violett. Na_2S: bräunl. violettrot. NaOH: rotbraun. Oxyd (z. B. H_2O_2): röter.
D. 187 868 F. 360 437 Konst. S. 83 ff., 100. Darstellung (allg.) 117, 165, 172. Erloschen.	359. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1904. **A. M.:** Im OH-Kern halogensubst. Phenazine oder ihre N-alkylierten oder aryliert. Abkömmlinge (siehe A. M. in 358). **Na_2S allein.** (40 Na_2S + 10 HCl-Salz des Dichloraminooxyphenazins) einige Stunden 140° H_2O verdünnen, Essigsäure fällen.	Mercaptanderivate hydroxylierter Phenazine. Sie besitzen nur sehr geringe Verwandtschaft z. Baumwollfaser, auch wenn sie 2 SH-Gruppen enthalten. Sie sind jedoch Zwischenprod. u. gehen in der Polysulfidschmelze in Schwefelfarbstoffe über.
Anmeldung A. 14 673 F. 387 238 Versagt 1909.	360. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1908. **A. M.:** 3, 6-Diamino-N-o-chlorphenylazin [172]. **Na_2S + S + Cu-Salze.** (88 Na_2S + 33 S + 60 H_2O + 13 $CuSO_4$ + 10 Subst.) 3 bis 4 Tage 142°.	*Violett.* 
D. 207 096 F. 387 120 Erloschen.	361. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1907. **A. M.:** N-m-Aminophenyl-3, 6-diaminoazin [172] (Homologe u. Halogenderiv.). **Na_2S + S + Cu-Salze.** (117 Na_2S + 47 S + 80 H_2O + 11 Subst. als HCl-Salz + 13 $CuSO_4$) 36 Std. 140° Rückfluß. H_2O heiß lösen, vom Cu filtrieren, HCl fällen.	*Bordeauxrot.* Färbt sehr echte rote Töne aus Na_2S + NaCl-haltigem Bade.
D. 168 516 E. 16 269/04 F. 350 086 A. 778 713 D. 126 175 Erloschen.	362. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1904. **A. M.:** Phenosafraninon (3-Oxy-6-amino-N-phenylazin) [172]. S allein (mit oder ohne Verdünnungsmittel). (30 S + 10 Subst. bei 115 bis 120°) auf 200°, dann mit Na_2S eintrocknen; beim Umlösen und Ausblasen mit Luft gehen Verunreinigungen (Phenosafranol) in Lösung.	*Violett.* Thiogenviolett V, B. Na_2S: violett. H_2SO_4: violett.

D. 177 493 Zus. 168 516	363. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1905. **A. M.:** Der S-haltige Farbstoff des Hauptpatentes (Nr. 362). **$Na_2S + S$.** (80 Na_2S + 10 S + 50 Farbstoff) 135° 20 Std. Rückfluß.	*Violett.* Färbt: echtere und blauere Töne wie der Farbstoff des Hauptpatentes.
D. 179 960 Zus. 168 516 E. 14 543/05 F. 361 608 A. 818 980	364. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1905. **A. M.:** Farbstoff des Hauptpatentes. **$Na_2S + S + CuSO_4$.** (32 Na_2S + 4 S + 2 $CuSO_4$ + 20 Farbstoff) ca. 17 Std. 135 bis 145°.	*Rotviolett.* Färbt: röter und echter als der Farbstoff des Hauptpatentes. Weniger Cu: blauer. Mehr Cu: röter.
D. 179 961 Zus. 168 516	365. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1905. **A. M.:** 3-Amino-6-oxyphenazin am N- durch Reste wie: p-Tolyl, Methoxyphenyl, Dimethyl usw. substituiert [171]. **S allein.** Die so erhaltenen Farbstoffe geben mit Polysulfid allein weiter verschmolzen blauere, + Cu: rötere Farbstoffe.	*Violett.* Alkohol: rot bis blaurot. Äther: unlöslich. H_2SO_4: schmutzig blaurot. NaOH: blau bis violett. Na_2S: violett.
D. 178 982 F. 360 437 D. 168 516 Erloschen.	366. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1905. **A. M.:** Safranol (3, 6-Dioxy-N-phenylazin) [171]. **S + hochsiedende organische Körper,** wie z. B. Anilin, Dimethylanilin, Benzidin usw. (30 S + 10 Anilin + 10 Subst.) 3 Std. 170°. Bei 240° oder sehr langer Dauer der Schmelze wird der Farbstoff blauer und trüber.	*Violett bis Violettblau.* Na_2S: violett. NaOH: warm violett.
D. 144 157 D. 126 175 Erloschen.	367. *Kalle, Biebrich.* 1900. **A. M.:** 1-Nitro-4-p-oxyphenylamino-6-dimethylaminophenazin [172]. **$Na_2S + S$.** (40 Na_2S + 16 S + 8 Subst.) 2 bis 3 Std. 130 bis 140°. Direkt verwendbar.	*Violett.* H_2O: dunkelgrün. +NaOH: dunkler. H_2SO_4: rein blaugrün.

3. Naphthazine.

D. 152 373 E. 19 973/03 F. 335 383 A. 796 443 D. 158 077 Erloschen 1907.	368. *Kalle, Biebrich.* 1903. **A. M.:** Trioxyphenylrosindulin [173]. **$Na_2S + S$.** (160 Na_2S + 60 S + 52 Subst. in 200 H_2O und 24 NaOH von 40° Bé gelöst) 5 Std. 160 bis 170°. Mengen variabel, auch 40 statt 60 S gibt dasselbe Resultat.	*Rotviolett.* Na_2S: rotviolett, mit Salz nicht völlig fällbar. Alkohol: kaum löslich. NaOH: kalt unlöslich. H_2SO_4: blau.

D. 160 790 Zus. 152 373 A. 796 443 Erloschen.	369. *Kalle, Biebrich.* 1904. **A. M.:** Trioxyphenylrosindulin (nach D. R. P. 160 789 erhalten) [173]. **$Na_2S + S$.** Wie Hauptpatent.	*Rotviolett.* Färbt reiner und röter wie der Farbstoff des Hauptpatentes.
D. 160 816 Zus. 152 373 Erloschen 1907.	370. *Kalle, Biebrich.* 1904. **A. M.:** Trioxyphenylrosindulin (nach D. R. P. 160 815 erhalten). **$Na_2S + S$.** Wie Hauptpatent.	*Violett.* Färbt reiner, blauer und anscheinend seifenechter wie der F. des Hauptpatentes.
D. 165 007 Zus. 152 373 Erloschen 1907.	371. *Kalle, Biebrich.* 1904. **A. M.:** Oxyphenylrosindulin (nach Verfahren D. R. P. 163 239 erhalten). **$Na_2S + S$.** Wie Hauptpatent.	*Rot.* Färbt gelber als die Farbstoffe aus den Aminophenolprodukten.

VI. Gruppe: Gemenge.

1. Toluylendiamin mit organischen Säuren.

D. 125 586 E. 1 644/01 F. 306 655 u. Zus. A. 688 885 D. 156 177 ist sehr ähnlich, die Schmelze wird aber mit S allein ausgeführt. Erloschen 1906.	372. *Geigy, Basel.* 1900. **A. M.:** Gemenge von molekularen Mengen m-Toluylendiamin [126] + m-Toluylenoxamid [127] oder ein bei 200° zusammengeschmolzenes Gemenge von 2 Mol. Toluylendiamin + 1 Mol. Oxalsäure. **$Na_2S + S$** oder **NaOH + S.** (120 Na_2S + 40 S + 34 Base + 17 Säure) 225 bis 250, dann 300°. Direkt verwendbar.	*Braun.* Eklipsbraun N, R, B, G, 3 G, V. H_2O: kastanienbraun. Die Fällung mit HCl wird nach längerem Kochen sodalöslich. Red. (Zn): H_2S-Entwicklung. H_2SO_4: bräunlich orange.
D. 125 587 E. 1 644/01 F. 306 655 u. Zus. Ber. 17, 2818 Erloschen 1903.	373. *Geigy, Basel.* 1901. **A. M.:** Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + Thiodiglykolsäure (oder Bernsteinsäure) 2 : 1 Mol. **$Na_2S + S$** oder **NaOH + S.** (120 Na_2S + 40 S + 17 Diamin + 14 Säure) 200 bis 300°. Reihenfolge des Eintragens ist ohne Einfluß a. d. Resultat.	*Braun.* H_2O: orange. Zn + HCl: H_2S. Färbt zunächst lichtunecht. Oxyd: sehr echte Catechutöne. Bernsteinsäurefarbstoff: trüber.
D. 126 964 E. 1 644/01 F. 306 655 A. 688 885 Erloschen 1906.	374. *Geigy, Basel.* 1900. **A. M.:** Gemenge zweier Moleküle Toluylendiamin [126] (oder der Nitrotoluidine) mit 1 Mol. Phthalsäure (oder die fertig gebildeten Phthalylverbind.). **$Na_2S + S$.** (120 Na_2S + 40 S + 34 Base + 20 phthalsaures Na) 250 bis 300°.	*Gelb-Orange-Braun.* H_2O: leicht orange löslich. H_2SO_4: leicht orange löslich. Zn + HCl: H_2S. Färbt: orange Töne. Oxyd: sehr echte Catechutöne.

D. 128 659 Zus. 126 964 E. 1 644/01 F. 306 655 A. 688 885 Erloschen 1906.	375. *Geigy, Basel.* 1901. **A. M.:** Gemenge gleicher Moleküle m-Toluylendiamin [126] (oder Nitrotoluidin) mit Phthalsäure, oder die fertig gebildeten Phthalylverbindungen. **$Na_2S + S$.** (100 Na_2S + 35 S + 35 Phthalsäure) 300° eintrocknen, bis Probe orangebraun löslich ist (bei nied. Temperatur geschwefelt graugrün löslich).	*Orangebraun.* Färbt reiner wie der Farbstoff des Hauptpatentes, zunächst lichtunecht. Oxyd: sehr lichtecht; bedeutend gelber wie der Farbstoff des Hauptpatentes.

2. Toluylendiamin + Diamine und deren Derivate.

D. 170 475 E. 19 186/05 F. 357 986	376. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1905. **A. M.:** Mol. Mengen (1:1 od. 2:1) m-Toluylen- [126] + m-Phenylendiamin [118]. **S allein.** (50 S + 12 Tol.d. + 11 Phen.d.) Bei 250° tritt H_2S-Entwicklung auf, nach 3 bis 4 Std. gemahlen + 90 Na_2S bei 110 bis 120° aufschließen. Bei niederer Temperatur geschwefelt entstehen gelbbraune, bei höherer rötere Nuancen.	*Braun.* Na_2S: orangefarben. konz.: braunrot. NaOH: heiß orange. H_2SO_4: unlöslich. Farbstoff 2 : 1 färbt rötere, besonders klare Nuancen.
D. 196 753 E. 3 279/07 F. 384 344 u. Zus. A. 904 809 D. 152 595	377. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1907. **A. M.:** Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + p-Phenylendiamin [118]. **S allein.** (50 S + 10 Tol. + 12 Phen.) 4 Std. 200 bis 240°. Gemahlen mit der dreifachen Na_2S-Menge bei 115° in lösliche Form, bringen.	*Olivgelb.* Färbt gelbolive, sehr wasch-, licht- u. chlorechte Khakinuancen.
D. 198 026 Zus. 196 753 E. 3 279/07 F. 384 344 Zus. D. 139 430 D. 152 595	378. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1907. **A. M.:** Gemenge von Thiotoluylendiamin [98] + p-Phenylendiamin [118]. **S allein.** (150 S + 50 Phen. + Thiokörper aus 42,2 Toluylendiamin) 5 Std. 220°. Mit der dreifachen Na_2S-Menge behandeln.	*Olivgelb.*
D. 146 917 Zus. 145 762 E. 23 967/02 F. 306 655 Zus. A. 722 630 D. 139 430 Erloschen.	379. *Geigy, Basel.* 1902. **A. M.:** Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + Diformyl-m-toluylendiamin [127] (Molekular). **S allein.** (120 S + 30 Diformyl. + 20 Tol.) 200 bis 220°.	*Gelb.* Na_2S: kochend orange. NaOH: kochend gelb. H_2SO_4: bräunlich gelb. Alkohol: unlöslich.

D. 159 097 E. 7 725/04 F. 341 798 A. 782 905	380. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1904. **A. M.:** Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + Diformyl-m-toluylendiamin [127] in den Verhältnissen 1:1, 2:1, 1:2. **S** allein. (30 S + 10 Tol. + 14 Diformyl.) 200 bis 210°. Bei höheren Temperaturen entstehen Orangetöne.	*Gelb* Na_2S: gelblich braun. H_2SO_4: warm wenig löslich braun. Oleum: gelbbraun löslich. Farbstoff aus 7,5 Tol. + 5,2 Diformyltol. färbt röter.
D. 170 476 F. 358 017 Erloschen.	381. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1905. **A. M.:** Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + Diformylbenzidin. **S** allein. (40 S + 6 Diform. + 6 Tol.) 220 bis 230° 2 Std. Je höher erhitzt, je länger oder je mehr Tol. gegen Diformyltol.: um so röter.	*Gelb bis Orange.* NaOH: gelb. Na_2S: gelbrot-orange. konz.: bräunlich rot. H_2SO_4: auch heiß nur spurenweise löslich.
Anmeldung B. 34 869 Zus. 144 762 D. 139 430 Versagt 1906.	382. *Badische, Ludwigshafen.* 1903. **A. M.:** Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + m-Toluylendithioharnstoff [133]. Wie im Hauptpatent verschmolzen.	*Gelb.*
Anmeldung P. 15 366 Zurückgez. 1905.	383. *Weiler ter Meer, Urdingen a. Rh.* 1903. **A. M.:** Gemenge von m-Toluylendiamin [126], oder anderer Diamine bzw. ihrer Acetyl- und Diacetylderivate (Benzol- und Diphenylreihe) + sekundären oder tertiären Aminen der Benzolreihe. **S** allein. 200 bis 280°.	*Gelb.*
D. 157 103	Toluylendiamin + Diaminoxaltoluid.	Gruppe I. Nr. 66.

3. Toluylendiamin mit Aminophenolen, Nitraminen, Dinitroverbindungen und ihren Derivaten (mit Oxydinitrodiphenylamin Nr. 432).

D. 215 547 E. 8 677/09 F. 411 360 A. 934 303 D. 139 430 D. 152 595 D. 196 753 D. 114 802 E. 22 944/99	384. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1908. **A. M.:** Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + p- oder o-Aminophenol [116] (1:1 oder 2:1 Mol.). **S** allein. (300 S + 61 Tol. + 50 Aminoph.) 250°. Gemahlen + 4faches Gewicht 50proz. Na_2S-Lösung bei 100 bis 120° in lösliche Form überführen.	*Braun.* Die Schmelze aus 122 Tol. + 50 Aminophenol gibt rötere Töne.
D. 215 548 E. 8 677/09 F. 411 360 A. 934 302 A. 934 303	385. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1908. **A. M.:** Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + p- oder o-Aminophenol (1:2) [116]. **S** allein. (45 S + 10 Aminoph. + 6,1 Tol.) 250°. Mit Na_2S in lösliche Form überf.	*Olive bis Olivebraun.* Färbt sehr echte olive Töne. p-Aminophenol statt o- zieht mehr noch Olive.

D. 221 493 E. 24 703/09 F. 419 665	386. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1909. A. M.: Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + Acet-o-aminophenol (2 : 1 oder 1 : 1 Mol.). S allein. (45 S + 12,4 Tol. + 6,5 Acet.) 250°. Gemahlen mit dem 3fachen Gewicht NaOH bei 130° aufschließen.	*Braun.* Färbt sehr echte Catechutöne.
D. 229 154 Zus. 221 493 E. 24 703/09 F. 419 665	387. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1909. A. M.: Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + Formyl-o-aminophenol. Wie im Hauptpatent verschmolzen und aufgearbeitet.	*Braun.* Färbt sehr ähnl. Catechunuancen wie der Farbstoff des Hauptpatents.
D. 201 834 E 5 485/08 F. 388 539 A. 895 637 D. 170 475 D. 163 001	388. *Bayer, Elberfeld.* 1907. A. M.: Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + arom. Nitroaminoverbindungen (p-und m-Nitranilin[117], Nitrotoluidin-Dinitrobenzidin) und ihren Derivaten, auch Toluylendiamindithioharnstoff [133] + p-Nitranilin [117]). S allein. (100 S + 12,2 Tol. + 13,8 Nitranilin) 250°. Na_2S aufschließen, Mengen variabel.	*Gelb, Gelbbraun, Orange.* Alkalien: kalt unlöslich. Na_2S: leicht löslich. Färben: rotstichig gelb, braun, gelbbraun, orange.
D. 201 835 Zus. 201 834 E. 5 485/08 F. 388 539 A. 895 637 D. 170 475 D. 163 001 Das A. P. bringt 16 Beispiele für Farbstoffe	389. *Bayer, Elberfeld.* 1907. A. M.: Gemenge von m-Toluylendiamin [126] + Dinitroverbindungen (m-Dinitrobenzol, 1,8-Dinitronaphthalin[135]), auch Toluylendiamindithioharnstoff [133] + m-Dinitrobenzol. S allein. (120 S + 18 Tol. + 12,2 Dinitrobenzol) 8 bis 10 Std. 250°. Mit Na_2S behandeln.	*Gelb, Gelbbraun, Orange.* Färben: ähnliche Nuancen wie Hauptpatent.
D. 201 836 Zus. 201 834 E. 5 485/08	390. *Bayer, Elberfeld.* 1907. A. M.: Gemenge von m-Toluylendiamin [126] und anderen Di- und Triaminen, ihren Derivaten usw. (z. B. Diaminoacetanilid [125], oder m-Phenylendiamin [118]) + Nitrotoluidine [127], Dinitrophenol [128] u. a. S allein. (100 S + 16 m-Phenylendiamin + 11 Nitrotoluidin) 240 bis 250°, mit Na_2S behandeln bis H_2O löslich.	*Gelb, Gelbbraun, Orange.*

D. 208 805 Zus. 201 834 E. 5 485/08 F. 388 539 A. 896 916	391. *Bayer, Elberfeld.* 1908. **A. M.:** Die Gemenge des Hauptpatentes und seiner Zusätze. **S + Benzidin.** (60 S + 10,8 Toluylendiamin + 6 m-Nitroanilin + 6 Benzidin) 10 bis 12 Std. 250°. Gemahlen + 45 Na_2S (100 proz.) bei 80 bis 100° behandeln bis löslich.	*Gelb, Gelbbraun, Orange* Färben: sämtl. gelbstichiger als jene ohne Benzidin.

4. Phenylendiamine (Nitroanilin, Acet-p-phenylendiamin) gemengt mit Diaminen, Nitraminen, Toluidin, Phenolen, Kresolen und ihren Derivaten.

(Mit Oxydinitrodiphenylamin Nr. 432.)

D. 167 820 E. 27 091/04 F. 360 780 A. 813 643 Ö. 27 424/06 D. 146 917 D. 85 330 D. 138 839 D. 126 964	392. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1904. **A. M.:** Gemenge von p-Phenylendiamin [118] + Diformyl-m-phenylendiamin [118] in den Verhältnissen: a) 1 : 1, b) 1 : 2, c) 2 : 1 Mol. **S** allein. (a): (140 S + 6,4 Phen. + 9 Diformyl) 220 bis 230°. — (b): (30 S + 2,7 P. + 8,9 D.) — (c): (50 S. + 10,8 P. + 8,9 D.)	*Gelb bis Orange.* Na_2S: gelb. H_2SO_4: b) unlöslich, a) und c) kaum löslich. Alkohol: c) spurenweise, a) u. b) unlöslich. NaOH: gelb. Färben: a) orange, b) und c) gelb.
D. 220 064 D. 85 330 D. 82 748	393. *Jäger, Düsseldorf.* 1909. **A. M.:** Gemenge von p-Phenylendiamin [118] + Acetyl-p-phenylendiamin (Molekular.) **S** allein. (100 S + 22 Phen. + 30 Acet.) 230 bis 250° mehrere Stunden. Gemahlen, Na_2S-Behandlung mit 300 Na_2S + 100 H_2O. Säure fällen.	*Moosgrün.* Na_2S: Catechunuance. Färbt direkt Catechutöne, die an der Luft lebhaft gelbstichig moosgrün werden. Oxyd: verändert kaum.
D. 220 065 Zus. 220 064	394. *C. Jäger, Düsseldorf.* 1909. **A. M.:** Gemenge wie im Hauptpatent. **S + Benzidin.** (50 S + 5,5 Phen. + 7,15 Acet. + 13 Benzidin) schließlich 250°. Die Komponenten getrennt verschmolzen und die Produkte nachträglich gemengt, geben farbschwache, an der Luft nicht veränderliche Farbstoffe.	*Moosgrün.* Färben reiner und röter, an der Luft in viel gelbere Töne übergehend.
D. 208 560 E. 20 802/08 F. 394 832 A. 958 460	395. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1908. **A. M.:** Gemenge von p-Phenylendiamin [118] mit den drei Toluidinen [114] und ihren Acetyl-, Formyl- und Thioverbindungen. **S** allein. (167 S + 107 Toluidin + 162 Phen.) 8 Std. Rückfluß 220 bis 240°. Na_2S-Behandlung.	*Olive.* Färben: echte olive Töne, die durch die Variation der Mengenverhältnisse verändert werden.

D. 209 039 Zus. 208 560 E. 20 802/08 F. 394 832 A. 958 460	396. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1908. **A. M.:** Gemenge von p-Nitranilin [117] + den drei Toluidinen usw. wie H.-P. **S** allein. (178 S + 42 Nitr. + 21,4 Tol.) 220 bis 240° Rückfluß 8 Std. Na_2S-Behandl.	*Olive.*
F. 288 476 Ö. 1 325/00	397. *Vidal, Paris.* 1899. **A. M.:** Gemenge von p-Phenylendiamin [118] + Diaminophenol [111] (oder Diaminokresole). **S** allein ev. + etwas Phenol. (6,5 S + 11,0 Phenylendiamin + 12,5 Diaminoph.) 6 Std. 170 bis 180°. Na_2S-Behandlung.	*Schwarz.* Färbt sehr echte, tiefschwarze Töne. Die Komponenten einzeln mit S verschmolzen geben Thionole, Thionoline usw. (S. 62, 70).
D. 150 834 E. 26 379/03 F. 337 278 E. 3 576/99 F. 236 405: o-Aminophenol gibt einen anderen Farbst. Erloschen.	398. *Kalle, Biebrich.* 1902. **A. M.:** Gemenge von p-Phenylendiamin [118] + o-Nitrophenol [114]. Molekular oder Überschuß von Phenylendiamin. **Na_2S + S.** (25 Na_2S + 10 S + 40 Phen. + 15 Nitrophen.) 4 bis 5 Std. 150°. Säure fällen.	*Schwarz.* H_2O: unlöslich. NaOH: blau. H_2SO_4: blauviolett. Farbstoff des Beispiels färbt schwarz, bei gleichen Teilen Phenol und Base: blauschwarz.
D. 123 612 D. 82 748 D. 102 897 Erloschen 1902.	399. *Dahl u. Co., Barmen.* 1899. **A. M.:** Gemenge von Acet-p-phenylendiamin + Phenol [119] im Verh. 1 : 1. **S** allein. (100 S + 30 A. + 20 Phenol) 250° 3 bis 4 Std. Na_2S-Behandlung. Das Phenol beteiligt sich an der Reaktion, es verschwindet für den Nachweis und vermehrt das Farbstoffgewicht.	*Braun.* H_2O: unlöslich. Alkohol: schwer löslich mit brauner Fluorescenz. NaOH: warm braun. Na_2S: leicht braun. H_2SO_4: gelbbraun.
D. 125 585 Zus. 123 612 D. 82 784 D. 101 541 D. 102 897 E. 22 417/95 Erloschen.	400. *Dahl u. Co., Barmen.* 1899. **A. M.:** Gemenge gleicher Moleküle von Acet-p-phenylendiamin + 1. Kresol [119], 2. α-, 3. β-Naphthol [138]. **S** allein. (82 S + 24 Acet. + 23 β-Naphthol) bei 230° zusammenschmelzen, dann 3 bis 4 Std. 260°.	*Braun.* H_2O: alle unlöslich. H_2SO_4: 1. gelb-, 2. dunkel-, 3. grünbraun. NaOH: nur in verdünnter Lauge etwas löslich, in Lauge von 39° Bé unlösl. Na_2S: leicht braun. Färben: 1. gelb-, 2. olivebraun, 3. braun.

5. p-Aminophenol als Gemengebestandteil.

a) Tetraphentrithiazine.

D. 111 385 Zus. 84 632 E. 13 093/96 F. 231 188 [1] A. 594 106 u. 07: (p-Phenylendiamin bzw. p-Aminophenol + Hydrochinon + S.) R. 6 031/01 [1] mit 4 Zusätzen. D. 106 823 Erloschen.	401. *Deutsche Vidalgesellsch., Koblenz.* 1897. **A. M.:** Gemenge von p-Aminophenol [115] + Hydrochinon [120], ferner Dioxydiphenylamin [156], Dioxythiodiphenylamin, Oxyaminothiodiphenylamin, Oxyaminodiphenylamin [157, 160]; p-Aminophenol + Dioxythiodiphenylamin. Oder p-Oxyaminodiphenylamin + p-Dioxydiphenylamin usw. **S + NH_3** oder **Phospham.** (32 S + 7 NH_3 (23%) + 23,3 Dioxythiodiphenylamin) usw. 6 bis 12 Std. 170 bis 240°. (Seite 64.)	*Schwarz.* Alkalien u. Schwefelalkalien bläulich. H_2SO_4: dunkelblau. Zum Teil sind die Körper selbst Farbstoffe, zum Teil Zwischenprodukte u. Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe.
D. 99 039 E. 13 093/96 F. 231 188 F. 289 244 A. 601 363 Ö. 47/5174 D. 111 385 D. 85 330 E. 5 690/97 Erloschen 1903.	402. *Vidal auf Weiler ter Meer* 1896. **A. M.:** p-Oxyaminothiodiphenylamin + p-Diaminothiodiphenylamin oder ein Gemenge der Diphenylamin- (nicht der Thiodiphenylamin-)derivate. (In mol. Verhältnis.) **S** allein. (3,2 S + [23 + 23] Subst.) 8 Std. 240°.	*Schwarz.* Thio-D.aminf.: schwammige Masse, Diphenylaminf.: pulvrig. H_2O: unlöslich. H_2SO_4: bläulich schwarz. HCl verd.: violett. NaOH: sehr leicht violett. Na_2S: flaschengrün. Färben oxydat. fix. schwarz.
D. 114 802 E. 14 132/97 F. 267 408 R. 3 149/00 F. [1] 258 978 färbt braun D. 103 301 Erloschen.	403. *Deutsche Vidalgesellsch., Koblenz.* 1897. **A. M.:** Gemenge von je 1 Mol. p-Benzolderivat (p-Aminophenol [115], p-Diamin [118], Hydrochinon [120]) + m-Benzolderivat (m-Aminophenol [116], Resorcin [120], m-Phenylendiamin [118] usw.); eine Komponente muß Aminophenol oder Diamin sein. (Je 1 Mol. + 1 Atom S.) **S** allein. (3,2 S + 11 Hydrochinon + 11 m-Amiphenol) 200°.	*Schwarz.* H_2O: alle unlöslich. NaOH: blaue, braune, schwarze Töne, zuweilen auch unlöslich. HCl verd.: z. T. löslich. H_2SO_4: versch. bunte Färbungen. Na_2S: grünlich gelb bis blau. Färben: bläulich, selten rötlich und grünlich schwarz. Wenn säurelöslich, färben sie auch Wolle und Seide.
D. 125 135 E. 3 576/99 F. 286 003 D. 85 330 D. 90 369 Erloschen.	404. *Société Anonym. St. Denis.* 1899. **A. M.:** Gemenge von p-Aminophenol [115] (Nitrophenol) + o-Phenylendiamin, o-Nitranilin [118], Triaminobenzol [124] (mit 2 o-ständigen Aminogruppen, z. B. Chrysoidin [176]) usw. **S** allein. (20 S + 10,9 p-Aminophenol + 10,8 o-Phenylendiamin) 6 Std. 200° mit Na_2S behandeln. Eintrocknen. Die o-Körper für sich verschmolzen geben braune Schwefelfarbstoffe.	*Schwarz.* Soda: im Gegensatz zu Vidalschwarz unlöslich. H_2SO_4: als Farbsäuren blauschwarz, z. T. unlöslich. NaOH: grünlich schwarz, z. T. unlöslich. Na_2S: bläulich-grau-grünliche Lösungen.

D. 125 582 E. 3 576/99 F. 286 003 A. 648 597 Erloschen 1902.	405. *Société Anonym. St. Denis.* 1899. **A. M.:** Gemenge von p-Aminophenol[115] + α-Naphthol [138]. S allein. (1,5 S + 1 Aminoph. + 1,2 Naphthol) 170 bis 200°. H_2S- und NH_3-Entwicklung. Direkt verwenden (a) oder mit Na_2S bei 180 bis 200° eintrocknen (b).	*Schwarz.* a) H_2O: unlöslich. H_2SO_4: schwer dunkelgrün. NaOH: schwer dunkelblau. Na_2S: klar grün. b) H_2O: löslich. H_2SO_4: kaum löslich. NaOH (40° Bé): blau. Soda: kaum löslich. Färben reinere Schwarz als p-Aminophenol allein.

b) p-Aminophenol mit Acetyl-, Azo- und Nitroverbindungen: p-Aminophenolsulfosäure und Basen oder Nitrokörper.

D. 128 361 E. 6 559/00 F. 286 571 A. 636 066 Erloschen 1903.	406. *Geigy, Basel.* 1899. **A. M.:** Gemenge von p-Aminophenol[115] (oder p-Aminokresol [116]) mit: Acetanilid, Acet-o- und -p-toluid, -m-xylidid u. -cumidid, Aminoacetanilid, α-Naphthylaminoanilid, p-Oxyacetanilid, p-Nitroacetanilid, p-Aminoacet-o-toluid [Acetylierung: 116]. S allein. (21 S + 22 Aminophenol + 13 Acetanilid) 240°. Es entweicht H_2S und NH_3. Mit Na_2S behandeln, dann mit Säure fällen oder eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: olive, leicht löslich. H_2SO_4: blau-grau-viol. bis tiefschwarz. Na_2S: gelb bis braunolive. Färben: grünlich wie die Vidalfarben und müssen auf der Faser oxydativ fixiert werden in graugrün-blauschwarz. Tönen von großer Licht-, Alkali- und Säureechtheit.
D. 122 826 E. 6 559/00 F. 286 571 D. 85 330 D. 122 827 D. 122 850 Erloschen 1903.	407. *Geigy, Basel.* 1899. **A. M.:** Gemenge von p-Aminophenol[115] (oder Aminokresol) + Aminoazobenzol [176]. S allein ev. + Glycerin. (40 S + 44 p-Aminoph. + 40 Azok.) 220°. Gemahlen mit NaOH in lösl. Form überführen. Glycerinzusatz erhöht die Ausbeute. p-Aminophenol[1] allein gibt einen anderen Farbstoff. (Siehe die beiden folgenden Patente und Konstitution S. 76.)	*Schwarz.* NaOH: schwarzblau. Na_2S: bläulich olive. H_2SO_4: grünschwarz. Färben: blauschwarz. Oxyd: tiefschwarz, Essigs.-Nachb.: unverändert. [1] p-Aminophenolfarbst.: H_2SO_4: indigoblau lösl. H_2O_2-Nachbeh.: dunkelblau. Essigsäure-Nachbeh.: braunviolette Töne.
D. 122 827 E. 6 559/00 F. 286 571 A. 645 738 Erloschen 1905.	408. *Geigy, Basel.* 1899. **A. M.:** Gemenge von p-Aminophenol[115] (oder -kresol) + Oxyazoverbindungen einfacher Basen (Anilin, o-, p-Toluidin, m-Xylidin usw.) [176]. S allein ev. + Glycerin. (40 S + 44 p-Aminoph. + 60 Oxyazov.) 220°. H_2S- und Anilinabspaltung. Gemahlen + NaOH (40° Bé) lösen, Säure fällen.	*Schwarz.* Na_2S: bläulichgrün. H_2SO_4: grünlich schwarz, beim Stehen blauschwarz. Färben: blauschwarz. Oxyd: tiefschwarz. Die höh. Homologen geben blauere, Resorcin gibt grünere Farbstoffe.

D. 122 850 E. 6 559/00 F. 286 571 Zus. Erloschen.	409. *Geigy, Basel.* 1900. **A. M.:** Gemenge von 4 Mol. p-Aminophenol [115] + 2 Mol. Oxyazobenzol [176] + 7 Atome S (siehe Konstitution S. 76). **S allein.** (44 A. + 40 Oxyazo. + 21 S) 180 bis 190°. Es entweicht NH_3, kein H_2S. HCl extrahieren, Filtrat + Acetat = Leukoverbindung. Diese + 20 S auf 220° erhitzt, so lange H_2S entweicht, gibt den Farbstoff des Pat. 122 827. Ebseno mit Aminoazobenzol.	*Zwischenprodukt* Die Eigenschaften der aus dem Zwischenprodukt erhaltenen **schwarzen** Farbstoffe decken sich mit jenen der Farbst. in: 122 826 und 122 827 (Nr. 407 und 408.).
D. 116 338/02 Erloschen.	410. *Dahl u. Co., Barmen.* 1900. **A. M.:** Gemenge gleicher Moleküle p-Aminophenolsulfosäure [116] + 1, 2, 4-Dinitrophenol [128]. **Na_2S + S.** (60 Na_2S + 20 S + 6 Sulfos. + 6 Dinitro.) 4 Std. 150 bis 160°, 1 bis 2 Std. 200°. Die Komponenten jeder für sich verschmolzen geben andere Farbstoffe.	*Schwarz.* H_2O: grünblau. +NaOH: dunkelblau. Na_2S: grünblau. H_2SO_4: gelbgrün (veränderlich). Farbsäure in warmer H_2SO_4 und in 20% Oleum violett löslich.
E. 19 551/02 E. 2 468/99 E. 3 539/99	411. *Holliday a. S.* 1902. **A. M.:** Gemenge von p-Aminophenol [115] oder seiner Sulfosäure [116] mit Pikrin oder Pikraminsäure [132]. **Na_2S + S.**	*Schwarz.*
E. 22 944/99	412. *Holliday a. S.* 1899. **A. M.:** Gemenge von p-Aminophenol [115] mit Anilin, Toluidin, Dehydrothiotoluidin [177]. **S allein.** (128 S + 109 Aminoph. + 107 Toluidin) 2 bis 3 Std. 180 bis 210°.	*Grünblau.*

6. Resorcin (und 2, 7-Dioxynaphthalin) als wesentlicher Gemengebestandteil.

D. 161 516 Erloschen.	413. *Geigy, Basel.* 1903. **A. M.:** Gemenge von Resorcin [120] + Dimethylanilin [119]. **S allein.** (16 S + 17,5 Res. + 7,2 Dim.) Unter dem Rückflußkühler einige Stunden bei 200° kochen. Ein Überschuß an Base führt zu röteren Produkten mit stärkerer Fluorescenz.	*Rötlich.* NaOH, Na_2S: leicht löslich, trüb dunkelrot. Soda, NH_3: weniger löslich, orangerot, schwache gelbliche Fluorescenz. H_2SO_4: orange. Red. (Zn + HCl): H_2S-Entw. Färbt (nur als Nuancier.-Farbstoff verwendet) korinthfarbige Nuancen.

D. 160 395	414. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1904.	*Rötlich.*
	A. M.: Gemenge von Resorcin [120] und Formylverbindungen (Formanilid, Formyltoluidin, Formylbenzidin).	H_2O: unlöslich. Alkohol: teilweise rötlich. Na_2S, NaOH: rötlich.
Erloschen.	S allein ev. + Glycerin in versch. Verh. Eventuell Rückfluß 5 Std. 180°.	
Anmeldung T. 9 654	415. *V. Traumann, Würzburg.* 1904.	*Braun.*
	A. M.: Gemenge des Kondensationsprod. von Resorcin u. Formaldehyd (mol.) + Dinitrochlorbenzol [123].	
Zurückgez. 1905.	$Na_2S + S$.	
Anmeldung T. 9 673 Zus. 10 788	416. *V. Traumann, Würzburg.* 1904.	*Braun.*
	A. M.: Gemenge von 2,7-Dioxynaphthalin [139] mit dem Kondensationsprod. molekularer Mengen Formaldehyd und Anilin.	
Zurückgez. 1905.	$Na_2S + S$.	
Anmeldung T. 10 747	417. *V. Traumann, Würzburg.* 1905.	*Rötlich.*
	A. M.: Gemenge von Resorcin [120] + Di-o-ditolylmethan [142].	
Zurückgez. 1906.	S allein auf höhere Temperatur.	
Anmeldung T. 10 788	418. *V. Traumann, Würzburg.* 1905.	*Rötlich.*
	A. M.: Gemenge von Resorcin [120] + dem Kondensationsprod. von molekularen Mengen Formaldehydanilin und Resorcin (oder Formaldehyd + o-Toluidin + Resorcin).	
Zurückgez. 1906.	S allein auf höhere Temperatur.	
Anmeldung T. 10 789	419. *V. Traumann, Würzburg.* 1905.	*Rötlich.*
	A. M.: Gemenge von Resorcin [120] + Anhydro-p-aminobenzyl- oder m-tolylalkohol [143].	
Zurückgez. 1906.	S allein auf höhere Temperaturen.	
D. 170 132	420. *K. v. Fischer, München.* 1905.	*Grün bis Graublau.*
	A. M.: Gemenge von Resorcin [120] + Nitrobenzol, oder α- oder technischem Nitronaphthalin [134], oder o-, p-, m-Chlornitrobenzol [114].	Na_2S: braun oder olivgrün. H_2SO_4: blau.
	S allein ev. + **Cu-Salz.** In verschiedenen Verhältnissen 6 Std. Rückfluß 170 bis 175°. Je mehr S, desto grüner die Nuance.	Oxyd: verändert nicht, in einigen Fällen werden die Nuancen dunkler. Cu-Zusatz zur Schmelze zieht nach Olive.
Erloschen.		

D. 167 429 E. 13 950/05 F. 355 783 A. 801 598 D. 107 236 D. 107 729 D. 114 802 D. 135 335	421. *Oehler, Offenbach a. M.* 1904. **A. M.:** Gemenge von Methylendiresorcin [120] (oder seiner Polym.-Prod.) + m-Diamin oder m-Dinitrobenzol. **$Na_2S + S$.** (100 Na_2S + 27 S + 23,2 M.diresorcin + 10,8 p-Phenylendiamin) allmählich 200 bis 220°.	*Braun.* H_2O: rötlichbraun. H_2SO_4: gelblichbraun. Färben catechuartige oder gelblichere, sehr echte Töne.

7. Di- und Trinitrooxydiphenylamin als Gemengebestandteil.

Vgl. Nr. 438, 455.

Anmeldung A. 6 499 E. 13 251/99 F. 290 284 und Zus. A. 635 168 und 635 169 R. 4 891/01 Zurückgez. 1903.	422. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. **A. M.:** Gemenge von Oxydinitrodiphenylamin [146] oder seine Sulfosäure usw. + p-Aminophenol [115]. **$Na_2S + S$.** 4 bis 5 Std. 150 bis 160°.	*Schwarz.* H_2SO_4: schmutzig grün. Oleum: blauschwarz.
E. 24 765/99	423. *Claus, Rée, Marchlevsky, Clayton.* 1899. **A. M.:** Mol. Gemenge von Oxydinitrodiphenylamin [146] + p-Aminophenol [115]. **$Na_2S + S$.** Bei 140 bis 150° eintrocknen.	*Schwarz.* Oxyd: echter.
Anmeldung A. 6 533 E. 7 050/00 F. 306 178 A. 635 168 R. 5 135/01 Zurückgez. 1903.	424. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. **A. M.:** Gemenge gleicher Moleküle von Oxydinitrodiphenylamin [146] + 1, 2, 4-Diaminophenol [111 u. 128]. **$Na_2S + S$.** Bei 160° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: blauschwarz. NaOH: indigblau. H_2SO_4: grün. Oleum: violettschwarz.
A. 706 969	425. *Levinstein u. Mensching.* 1902. **A. M.:** Gemenge von Dinitrooxydiphenylamin [146] + Phenoldisazobenzol bzw. sein Nitroderivat. **$Na_2S + S$.**	*Schwarz.* H_2SO_4: unlöslich.
Anmeldung A. 6 685 E. 19 618/99 F. 292 956 A. 647 847 R. 5 135/01 Versagt 1902.	426. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. **A. M.:** Gemenge molekularer Mengen von Oxydinitrodiphenylamin [146] + Pikraminsäure [133]. **$Na_2S + S$.** Einige Stunden 145°, dann eintrocknen.	*Schwarz.* E. 7074/00 (= F. 299 790) beschreibt eine Schmelzmodifikation: dasselbe Gemenge wird mit Polysulfid 30 Std. am Rückflußkühler verschmolzen.
E. 10 709/99	*Claus, Rée, Marchevsky.* 1899.	Schon gebracht Nr. 242.
E. 18 924/03	*Holliday.* 1903.	Schon gebracht Nr. 259.

E. 12 026/99	427. *Claus, Rée, Marchlevsky, Clayton.* 1899. **A. M.:** Gemenge von Di- und Trinitro-oxydiphenylaminen (o- u. p-oxy) [146 und 148] oder Gemenge der Kond.-Prod. von o- und p-Aminophenol [115] mit Chlordinitrobenzol [123]. **$Na_2S + S$.** 140 bis 160° eintrocknen.	*Schwarz.* Oxyd: erhöht die Echtheit.
Anmeldung A. 6 808 Zus. A. 6685 E. 19 618/99 A. 647 846 R. 5 135/01 Versagt 1903.	428. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. **A. M.:** Gemenge gleicher Moleküle Oxydinitrodiphenylamin [146] + Pikrinsäure [132]. **$Na_2S + S$.** Vgl. Nr. 426.	*Schwarz.* E. 7074/00 = F. 299 790 (Rückflußkühler).
Anmeldung A. 6 688 E. 19 617/99 F. 292 954 A. 647 846 R. 5 135/01 Zurückgez. 1907.	429. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1899. **A. M.:** Gemenge gleicher Moleküle Oxydinitrodiphenylamin [146] + 1, 2, 4-Dinitro- oder Nitroaminophenol [111]. **$Na_2S + S$.** 160 bis 170° eintrocknen. E. 7075/00 und F. 299 791 enthalten eine Schmelzmodifikation: die Darstellung des Farbst. am Rückflußkühler.	*Schwarz.* H_2O: schwarzblau Na_2S: blauschwarz.
F. 319 790 und Zusatz [1] D. 112 298 aus 1 Mol. sym. Dinitro-m-dichlorbenzol + 2 Mol. p-Aminophenol (Seite 151). Sein Chlorderivat: D. 127 441.	430. *Badische, Ludwigshafen.* 1902. **A. M.:** Gemenge von Oxydinitrodiphenylamin [146] oder Dinitrodi-p-oxy-diphenyl-m-phenylendiamin [1] (u. sein Chlorderivat), oder o-p-Dinitro-m-p'-dioxydiphenylamin [s. 151] + 1, 8- oder 1, 5-Dinitronaphthalin [134] bzw. deren Umwandlungskörper [136]. **$Na_2S + S$.** (300 Na_2S + 100 S + 45 Dinitrodiphenylaminderiv. + 45 1, 8-Dinitronapht.) 6 Std. 180°. Ein ähnl. Resultat wird erzielt, wenn man fert. Schwefelfarbstoffe aus Dinitrokörpern (Immedial-Eklipse-Kryogenschwarz) mit Dinitronaphthalin u. Polysulfid erhitzt. 120 Na_2S + 40 S + 50 H_2O + 100 Kryogenschwarz BW + 35 Dinitronaphthalin (1, 8) bei 200° eintrocknen; wenn fest noch 6 Std. 180°.	*Schwarz.* Die Farbstoffe sind lagerechter und gegen Oxydationsmittel beständiger als jene aus den einzelnen Komponenten.
Anmeldung R. 15 988 Zus. 135 562 Versagt 1903.	431. *F. Reisz, Höchst.* 1901. **A. M.:** Gemenge von Oxydinitrodiphenylamin [146] + den anilinschwarzartigen Oxydationsprod. v. p-Aminophenol [177]. **$Na_2S + S$.** Bei 160 bis 190° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: blaugrün. + NaOH: dunkler (Abscheidung von Häutchen). + Na_2S: blauer. Färbt: grünlichblau usw.

D. 135 738 E. 13 251/99 F. 290 284 A. 635 169 R. 4 891/01 F. 258 978 F. 239 714 D. 103 861	432. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1899. **A. M.:** Gemenge gleicher Moleküle von Oxydinitrodiphenylamin[146]+m-Phenylen- [118] oder Toluylendiamin [126]. **Na_2S + S.** (48 Na_2S + 16 S + 5 H_2O + 10 Din. + 4 Base) 4 bis 5 Std. 150 bis 160° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: schmutzig grünblau. +NaOH: bläulicher. Oleum: schwarzblau. H_2SO_4: wenig löslich, schmutzig grün. H_2O_2: verändert kaum (vgl. Immedialschwarz Nr. 172).
D. 144 464 Erloschen.	433. *Kalle, Biebrich.* 1900. **A. M.:** Gemenge (mol.) von o-p-Dinitro-p'-oxydiphenylamin[146] + Tetranitrodiphenylsulfid [152]. **Na_2S + S.** (80 Na_2S + 30 S + 100 H_2O + 12 Tetra. + 22 Dinitro.) 4 Std. 150 bis 160° eintrocknen.	*Grünschwarz.* H_2O: grünschwarz. +NaOH: blau. H_2SO_4: grünblau. Alkohol: grün(?).
D. 141 970 E. 21 879/01 F. 315 458 D. 105 632 Erloschen.	434. *Kalle, Biebrich.* 1900. **A. M.:** Mol. Gemenge der 3 Kondensationsprod. [146] von Chlordinitrobenzol mit p-Phenylendiamin, p-Aminophenol, p-Aminosalicylsäure. **Na_2S + S + NaOH** (NaOH ist der Löslichkeit wegen wesentlich). (80 Na_2S + 30 S + 100 H_2O + 32 Summe der Kondensationsprod. +100 H_2O + 6 NaOH).	*Olive bis Grünblau.* H_2O: oliv-grünblau. +NaOH: blauer. Alkohol: kaum löslich. H_2SO_4: blau bis grünblau.
D. 147 862 Zus. 141 970 E. 21 879/01 F. 315 458 Erloschen.	435. *Kalle, Biebrich.* 1900. **A. M.:** Mol. Gemenge von Dinitro-p-aminodiphenylaminsulfosäuren[1] + Dinitro-p-oxydiphenylamin bzw. + Dinitro-p-oxydiphenylamincarbonsäure[2]. Wie Hauptpatent.	*Schwarz.* Wie Hauptpatent Nr. 434. [1] aus Chlordinitrobenzol + p-Phenylendiaminsulfosäure [118]. [2] bzw. + p-Aminosalicylsäure [123].

8. Andere Nitroverbindungen als Gemengebestandteil.

Vgl. die Nummern 388 bis 391, 396, 398, 411, 415, 420, 421, 426, 428, 455.

E. 18 762/97.	436. *A. Asworth Bury.* 1897. **A. M.:** Gemenge von Nitrosalicylsäure + Nitrosophenol. **Na_2S allein, dann + S.** (60 Na_2S + 10 Sal. + 10 Nitr.) 2 Std. 125°, dann + 16 S bei 200° eintrocknen.	*Braun.* Vgl. Nr. 1, S. 365.
F. 316 576 E. 18 912/01 Dinitro- bzw. Diaminphenol als Gemengebestandteil: Nr. 397, 410, 429, 455.	437. *Levinstein, Manchester.* 1901. **A. M.:** Gemenge von Dinitrophenol [128] oder Pikramin- [133] oder Pikrinsäure [132] + Oxyazokörpern [176]. **Na_2S + S + Zink** oder andere Metallsalze. (85 Na_2S + 18,4 S + 50 H_2O + 18,4 Dinitrophenol + 9,2 Oxyazob.). Eintr.	*Grün bis Blauschwarz.* Der Dinitrophenolfarbstoff färbt grünschwarz, jener mit Pikrinsäure blauschwarz.

E. 22 534/00	438. *Holliday a. Sons.* 1902. **A. M.:** Gemenge der Kondensationsprod. [146] von Aminoazokörpern [176] mit Chlordinitrobenzol + p-Aminophenol [115], Dinitrooxydiphenylamin [146], Pikraminsäure [133]. $Na_2S + S$.	*Schwarz.* Die Farbstoffe färben anders als jene aus den Aminoazokörpern allein.
E. 3 539/99	Gemenge von Sulfosäuren der Aminophenole u. d. m-Aminobenzoesäure mit Phenolen, Naphtholen u. ihren Deriv.	Schon gebracht Nr. 108.
E. 18 389/01 A. 702 369	439. *J. Levinstein, Manchester.* 1901. **A. M.:** Gemenge von Dinitrophenol [128] + Dinitro- oder Oxyazobenzol oder + Diphenyltetrazophenol [176]; Substitutionsprodukte und Derivate. $Na_2S + S$.	*Schwarz.*
D. 199 979 E. 4 848/08 F. 388 354 A. 889 936 F. 300 983	440. *Griesheim Elektron.* 1907. **A. M.:** Gemenge von hydroxylfreien Dinitrokörpern (m-Dinitrobenzol, Dinitrochlorbenzol [123], Dinitrodiphenylamin [146] usw.) oder ihren Reduktionsprod. + Glycerin (als wesentlicher Gemengebestandteil.) 1 : $^1/_2$ oder 1 : 1 Mol. $Na_2S + S$ (ev. + Metallsalze). (200 Na_2S + 50 S + 50 Dinitrokörper + 23 Glycerin) schließlich 4 bis 5 Std. 235 bis 240°. Die ev. vorhandenen Halogenatome werden in der Schmelze eliminiert. Mengen variabel.	*Braun.* Die Farbstoffe färben in sehr echten starken braunen, gelb- u. rotbraunen Tönen wesentlich anders als die ohne Glycerin dargestellten Farbstoffe, die stumpfe, graugrüne Nuancen zeigen.
D. 202 639 Zus. 199 979 E. 4 848/08 F. 388 354 Die A. P.: 897 873 909 277 909 151 909 152 909 153 909 155 909 156	441. *Griesheim Elektron.* 1907. **A. M.:** Gemenge von hydroxylfreien Dinitrokörpern + höherwertigen Alkoholen, Stärke, Dextrin, Pentosen, Hexosen usw. Wie im Hauptpat. verschmolzen. enthalten die Beschreibung von Schwefelfarbstoffen aus ähnlichen Ausgangsmaterialien: Gemenge von m-Nitroverbindungen mit Kohlehydraten; auch Schwefelfarbstoffe aus letzteren allein.	*Braun.* Färben sehr echte rötliche, braune Töne. Siehe Nr. 509.
Anmeldung K. 27 209 Versagt 1907.	442. *E. Köchlin, Belfort.* 1904. **A. M.:** Gemenge von nitrotoluolsulfosaurem Natron [114] + Dehydrothiotoluidinsulfosäure [177] + Chlordinitrobenzol [123]. $Na_2S + S$.	*Rot.*

9. Gemenge verschiedener Art.

(Summenpatente.)

E. 11 370/96	443. *Holliday.* 1896. **A. M.:** Sulfierte, nitrierte, amidierte, hydroxylierte Benzol- und Naphthalinderivate oder ihre Homologen allein, in Gemengen oder in Gemengen mit sulfierten Produkten. **$Na_2S + S$.**	*Grau. Braun bis Schwarz.* Vgl. E. 18 762/97 Nr. 32. E. 16 135/99 „ 67. E. 3 539/99 „ 108. E. 10 709/99 „ 242.
D. 172 016 E. 23 188/03 F. 337 316 D. 107 236 D. 107 729 E. 23 312/95 F. 239 714 beschreiben die Verwendung von nicht alkyliertem m-Aminophenol. Erloschen.	444. *Basler Chem. Industriegesellsch.* 1903. **A. M.:** Gemenge von alkylierten m-Aminophenolen [116] + arom. Aminen oder Phenolen; die Verwendung der Derivate, Substitutionsprodukte und Homologen. **S allein.** (22 S + 15 p-Aminoacetanilid + 14 Dimethyl-m-aminophenol) auf 180 bis 200°, dann eintrocknen.	*Braun.* Färben braune Nuancen, die durch oxydative Nachbehandlung kaum verändert werden, die Echtheit wird jedoch gesteigert.

VII. Gruppe: Andere Ausgangsmaterialien.

1. Azofarbstoffe (S. 174 ff.).

D. 120 833 E. 18 827/00 F. 304 785 Erloschen 1904.	445. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1900. **A. M.:** Azofarbstoffe aus 4-Nitro-2-amino-1-phenol [111, 128] + m-Toluylendiamin [126]. **$Na_2S + S$.** (115 Na_2S + 29 S + 25 H_2O + 27 A.) 200 bis 205° eintrocknen.	*Braun.* H_2O: gelbbraun. H_2SO_4: gelbbraun. Färbt: dunkelolivebraun. Oxyd: verändert kaum. Nitrodiazoverb.: gelber.
D. 129 495 F. 287 342 Erloschen 1906,	446. *Geigy, Basel.* 1900. **A. M.:** Azofarbst.: Anilin- und Sulfanilsäureazo-β-Naphthol (Orange II), ferner jene aus 1- und 2-Naphthol-4, 6- oder 7-mono- und 6, 8- oder 3, 6-Disulfosäuren [139] mit Anilin und dessen Sulfosäuren. **Na_2S allein.** (40 Na_2S [100%] + 15 Azof.) werden fein gemahlen unter Luftabschluß auf 350° erhitzt (S. 237).	*Braun.* H_2O: leicht dunkelbraun. H_2SO_4: wenig löslich. Zn + HCl: H_2S. Färbt: sehr echt grünstichig gelbbraun.

D. 162 227 Zus. 157 540 Erloschen.	447. *Kalle, Biebrich.* 1901. **A. M.:** Bismarckbraun [176]. **$Na_2S + S$.** (80 Na_2S + 30 S + 30 Subst.) Bei 220° eintrocken.	*Braun.* Wasch-, seifen-, besonders lichtechte gelbbraune Töne.
D. 160 109 E. 25 506/04 A. 785 675 D. 82 748 D. 145 763 D. 146 917 sind nicht ohne Nachbehandlung waschecht. Erloschen.	448. *Oehler, Offenbach.* 1904. **A. M.:** Azofarbstoff aus Monoacetyl-m-toluylendiamin [175] mit flücht. Basen. S allein (ev. + **Benzidin**). (100 S + 20 Azof. + 20 Benzidin.) Bei 220° heftige Reaktion, dann 10 Std. 220 bis 240°. Mit NaOH in lösl. Form überführen.	*Orangebraun.* NaOH: schwer löslich. Na_2S: gelbbraun. H_2SO_4: schwer löslich. Ohne Benzidin ist der Farbstoff schwerer löslich. Auch ohne Nachbehandl. waschecht.
D. 186 860	Benzol-azo-o-nitrophenol	Schon gebracht Nr. 87.
Anmeldung L. 14 963 E. 18 756/00 F. 306 358 F. 288 476 Versagt 1902.	449. *Levinstein Lim., Manchester.* 1900. **A. M.:** Azofarbst. aus Diazonitranilin + o-Nitrophenol [114] (Nitrobenzolazo-o-nitrophenole). **$Na_2S + S$.** 170 bis 180° 3 Std. eintrocknen; am Rückflußkühler entstehen rotstichige Farbstoffe.	*Schwarz.* Die Monoazoverbindung des m-Nitranilins führt zu grüneren, jene aus o-Nitranilin zu graueren Farbstoffen. Vgl. Nr. 86, S. 379.
D. 102 069 E. 13 797/98 F. 272 600 A. 630 952 D. 85 330 D. 90 369 F. 282 064 u. 65 F. 272 600 F. 282 064 (*Vidal*) beschreibt neue Benzol-, Toluol- und Naphth-Derivate, die zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen dienen. Erloschen.	450. *Vidal, Paris, auf E. Merck.* 1897. **A. M.:** Azofarbst. mit Resorcin [120] oder mit Dioxynaphthalinen [139] als Komponente. **$Na_2S + S$.** (30 Na_2S + 8 S + 21,5 Subst.) unter zeitweiligem H_2O-Zusatz erhitzen, bis die Azogruppe reduziert ist, schließlich bei 250 bis 280° eintrocknen. E. 13 797/98 enthält als A. M. den Azofarbstoff aus Resorcin + Diazobenzol. (Die Disazoverb. braucht zum Verschmelzen die doppelte Polysulfidmenge.)	*Braun.* Dioxynaphthole: 2, 5: färbt rein braun. 2, 8: gelber. 1, 8: rotbraun. 1, 5 2, 7 2, 6 braune Töne.
F. 293 721	451. *Soc. Franç. de Coul. d'Aniline de Pantin.* 1899. **A. M.:** Azofarbst., welche wenigstens eine Carboxylgruppe enthalten: Diaz. Amine der Benzol-, Naphthalin-, Benzidinreihe, auch diazotiertes Fuchsin, Safranin usw., gekuppelt mit organ. Carbonsäuren, ihren Derivaten, Homologen, Nitrierungs- und Sulfierungsprodukten. **$Na_2S + S$** mit oder ohne Metallsalzen bei höheren Temperaturen eintrocknen.	*Schwarz.* Azofarbst. aus Anilin und Salicylsäure führt z. B. zu einem schwarzgrünen Farbstoff, der gekupfert schwarzblau wird.

E. 26 167/98 E. 26 168/98 F. 283 570 A. 629 221	452. *Vidal, Paris.* 1898. **A. M.:** Benzolazo-o-kresol [119]. **NaOH + S.** 6 bis 8 Std. 180°. Ebenso die m- und p-Verbindung. Allein und gemengt.	*Schwarz.* Zieht auf animal. und veget. Fasern ohne Fixierungsmittel.
F. 287 342 Ö, 1 328 [1] 16+20 gibt braun 20+20 gibt schwarz	453. *J. Moeller, London.* 1899. **A. M.:** Oxyazobenzol [176] oder o- oder m-Benzolazokresole. **Na_2S** allein. (16 Na_2S + 20 Subst.[1]) 250° eintrockn.	*Rotbraun bis Schwarz.* Färben im Gegensatz zu Vidalschwarz ohne Fixierung direkt braun bzw. schwarz.
E. 6078/03	454. *Soc. Chim. d. U. du Rhône.* 1903. **A. M.:** Azofarbst. aus den Diazoverb. des p-Phenylendiamins [118] mit Phenolen [119] und Naphtholen [139]. **Na_2S + S** bei so niedriger Temperatur verschmolzen (100 bis 130°), daß die Azogruppe nicht gespalten wird (?), z. B. p-Aminophenylenazonaphthol mit Polys. bei 100° eintrocknen (S. 175).	*Olive bis Schwarz.* Sie färben in NaOH oder Sodalösung und können daher ohne weiteres mit Kupferwalzen gedruckt werden.
E. 4708/02	455. *W. G. Thompson u. Co., L. E. Vliess, Manchester.* 1902. **A. M.:** Azofarbst. aus Benzol- und Naphthalindiazoverbindungen mit Oxydinitrodiphenylamin [146] u. seinen Derivaten allein oder gemengt mit Pikrinsäure [132], Dinitrophenol [128] usw. **Na_2S + S.**	*Schwarz.* Siehe die *Complete Spezifikation*, die eine große Zahl der erhaltenen Nuancen anführt.
Anmeldung K. 22 044 E. 22 222/01 F. 315 648 A. 723 448 D. 157 540 Versagt 1905.	456. *Kalle, Biebrich.* 1901. **A. M.:** Prim. Disazofarbstoff aus m-Toluylendiamin [126] + Diazoverbind. flüchtiger Amine. **Na_2S + S.** Bei höherer Temperatur eintrocknen.	*Braun.*
D. 157 540	Anilinazo-m-toluylendiamin	Schon gebracht Nr. 101.

2. Andere Farbstoffe.

(Dehydrothiotoluidin usw.) Die Prod. aus Oxythionaphthenderiv. und Thiosulfat (F. P. 383 927) dürften keine Schwefelfarbstoffe sein.

D. 108 496 E. 6 913/97 F. 264 900 A. 608 354 u. 55 R. 2 214/99 D. 104 105 A. 601 364 u. 65 Erloschen 1904.	457. *H. R. Vidal, Paris.* 1897. **A. M.:** Der substantive blaue Farbstoff aus Sulfanilsäure [112] + p-Aminophenol [115], D. R. P. 104 105 [174]. **NaOH + S.** (25 NaOH [33%] + 28 Subst., später + 6 S) 170°.	*Schwarz.* H_2O: unlöslich. Soda: hellblau. NaOH: dunkelblau (fällt aus). H_2SO_4: blau, $+H_2O$: rosa. Oxyd: vertieft.

D. 115 003 Zus. 108 496 E. 5 916/98 F. 264 900 R. 2 858/99 Erloschen 1904.	458. *Deutsche Vidalges., Koblenz.* 1898. **A. M.:** Der substantive schwarze Farbstoff aus Sulfanilsäure [112] + p-Aminophenol [115], D. R. P. 109 736 [174]. **NaOH + S.** (25 NaOH + 28 Subst. bei 170° + 6 S). Eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: schwarz. Alkali: Lösung, später Oxydation und Ausfällung. Färbt: echter wie der Farbstoff des Hauptpatentes. Oxyd: intensiver.
D. 97 285 Erloschen 1903.	459. *Bayer, Elberfeld.* 1897. **A. M.:** Oxythiazole, ihre Sulfo-, Nitro- u. Aminoderivate, z. B. Dehydrothiotoluidin [177], u. seine Sulfosäure, Primulin [81], Oxythiazol, Nitrooxythiazol [177] usw. **Na_2S + S** auf 300°.	*Olive Töne.* Sie färben zum Unterschied von den Ausgangsmat. nicht bräunliche, sondern reine olivgelbe oder olivbraune Töne aus kaltem oder heißem Bade.
D. 180 162 E. 4 097/06 F. 372 137 A. 892 455 D. 92 285	460. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1906. **A. M.:** Dehydrothiotoluidin [177]. **S + Benzidin.** (70 S + 16 Subst. + 19 Benzidin) 1 Std. 210°. Mit Na_2S bei 120° lösen. Säure fällen. S allein gibt keinen Farbstoff.	*Gelb.* Immedialgelb GG. Färbt sehr waschechte, grüngelbe Nuancen.
D. 234 638	461. *B. Rassow, Leipzig.* 1910. **A. M.:** Dehydrothiotoluidin [177]. **Schwefelsesquioxyd.** Das erhaltene Produkt wird mit Hypochloriten oxydiert.	*Gelb.* Licht-, chlor- und waschecht. Die ähnl. Farbstoffe aus Primulin färben röter.
D. 114 268 F. 289 881 D. 52 139 Erloschen.	462. *Soc. Franç. d. C. d'Aniline de Pantin.* 1899. **A. M.:** Phthaleine [177] (Phenolphthalein, Fluorescein, Eosin). **Na_2S + S.** (50 Na_2S + 10 S + 5 Subst.) 280 bis 300°.	*Braun.* H_2O, Alkalien usw.: grünlichblau löslich. Faser mit $CuCl_2$ nachbehandelt: dunkler. Eosinfarbstoff: lebhafter.
D. 220 628 Ber. **40**, 126 Fluorescein mit S allein. Siehe S. 232.	463. *Aladar Skita, Karlsruhe.* 1908. **A. M.:** Fluorescein [177, vgl. S. 26]. **Chlorschwefel + S.** (250 Chlorschwefel + 50 S gelöst + 50 Fluorescein) 150 bis 160° 4 Std.; mit CS_2, dann mit NaOH (keinen Überschuß!) den S extrahieren, dann mit Alkohol das Fluorescein entfernen. Bei 190° verschmolzen entsteht ein S-reicherer viol. Farbstoff, in beiden Fällen sind die Farbstoffe chlorhaltig.	*Rotviolett bis Violett.* Die rotvioletten bzw. violettroten Färbungen gehen an der Luft oder mit Chlorat usw. nachoxydiert in rot über. Die Farbstoffe sind auch Beizenfarbstoffe; im Na_2S-Bade entstehen violette, nachoxydiert rote Lacke.

D. 189 943 E. 4 159/05 F. 373 892 A. 852 158 Erloschen.	464. *Basler Chem Industriegesellsch.* 1906. **A. M.:** Das Kondensationsprodukt [177] von Thiophthalsäure + β-Naphthochinaldin ist ein Schwefelfarbstoff. 20 Thiophthalsäure + 20 Naphthochin. werden bei 200° kondensiert. Ebenso finden Dithiophthalsäure bzw. Chinaldin (statt des Naphthochinaldins) Verwendung.	*Gelb.* Na_2S: orangegelb. NaOH + Red.-Mittel: ebenso. Hydrosulfit: citronengelb. Färbt im Na_2S-Bade orangegelb. Oxyd: sehr licht- u. waschechtes reines Gelb. Auch aus der Küpe, und auf Wolle und Seide färbbar.
D. 135 562 Siehe die zahlreichen Beisp. für dieses und die folgenden beiden Patente in den Orig.-Patentschriften. Erloschen 1904.	465. *F. Reisz, Höchst.* 1901. **A. M.:** Die Oxydationsprodukte aromat. Amine und Aminophenole vom Typus des Anilin-Nigranilin-Toluidinschwarz und des α-Naphthylaminschwarz [177]. **Na_2S** allein (wenn alkalilöslich, sonst + S mit oder ohne Zusätzen wie Glycerin, Glukose, Phenol, Naphthol, Anilin u. dgl.). (40 NaOH (40° Bé) + 200 Emeraldin + 250 bis 400 Glycerin + 300 bis 350 S) 180 bis 220°. Mit Na_2S eintrocknen.	*Olive, braune, schwarze Töne.* H_2O und Soda häufig mit flaschengrüner Farbe löslich (warm). NaOH: kalt braun, gelblich usw. löslich, ebenso Na_2S. Färben: sehr echte olive, braune, graue Töne. Oxyd: verändert kaum. Diese A. M. als Gemengebestandteil: Nr. 431.
D. 143 761 Erloschen 1904.	466. *H. Löster, Wien.* 1902. **A. M.:** Die Nitrierungsprodukte der Farbstoffe vom Typus des Anilinschwarz, Emeraldin usw. [177]. **Na_2S + S.** Auf 150°, dann + weiterem Na_2S, bei 250 bis 280° eintrocknen. (Es entweicht viel NH_3).	*Braun.* NaOH: meist braun löslich. Soda: z. T. unlöslich. H_2SO_4: unlöslich. HCl: unlöslich. HNO_3: warm braun löslich. Na_2S: braun. NH_3 konz.: braun.
D. 146 915 Erloschen.	467. *H. Löster, Wien.* 1902. **A. M.:** Die anilinschwarzartigen Produkte die aus Benzol- oder Naphthalinpolyamino- oder aminophenolsalzen mit m- oder p-Nitranilin entstehen [178]. **Na_2S + S** wie D. 143 761.	*Braun bis Schwarz.* H_2SO_4: nur z. T. braun lösl. HNO_3: gelbrot bis rotbraun. 10% NaOH: braun bis grünlich 10% Soda: selten löslich. Na_2S: braun bis flaschengrün, auch violett.

3. Dinitronaphthalinumwandlungsprodukte (S. 136).

D. 103 987 E. 9 338/98 F. 277 530 A. 632 170 Erloschen.	468. *Badische, Ludwigshafen.* 1898. **A. M.:** 1, 8- oder 1, 5-Dinitronaphthalin-Reduktionsprod. entstanden nach D. R. P. 88 236, 92 471, 92 472 [136]. **Na_2S** mit oder ohne **S.** Bei niederer Temperatur (50 bis 100°) entstehen die bunten, bei 150 bis 200° schwarze Schwefelfarbstoffe.	*Violettblau bis Schwarz.* Kryogenblaumarken B, G, R. H_2O und NaOH, auch Na_2S blaugrün, grün, blau, olive. Färben aus kaltem Bade violette, blaue, grünblaue, und schwarze Töne.

D. 125 583 F. 304 981 Zus. Erloschen 1905.	469. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1900. **A. M.:** 1, 8-Dinitronaphthalin-Umwandlungsprodukte mit Sulfiten erhalten **$Na_2S + S$**, schließlich bei Luftabschluß bei 220 bis 240° eintrocknen.	*Braun.*
D. 128 118 Zus. 125 667 E. 8 636/01 F. 304 981 Erloschen 1906.	470. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1900. **A. M.:** Umwandlungsprodukte des 1, 8-Dinitronaphthalins, erhalten durch Reduktion (z. B. mit H_2S in schwefelsaurer Lösung) oder mittels Oleum oder Schwefelsesquioxyd. **$Na_2S + S + Cl_2Zn$.** (250 Na_2S + 120 S + 30 Cl_2Zn + Produkt aus 40 Dinitronaphthalin) bei Luftabschluß 220°.	*Braunschwarz bis Schwarz.* Färben: Ausgangsmat. aus: 1. 84 989$_I$: Braunschwarz. 2. 84 989$_{II}$: bräunl.-schw. 3. 92 471: braunst. schw. 4. 76 922: bläulichschw. 5. 90 414: schw. Wollfarb. 6. 114 264: bläul.-schwarz. 3. u. 4. sind farbschwächere Produkte.
D. 120 899 E. 392/01 F. 303 791 Erloschen 1903.	471. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1900. **A. M.:** Umwandlungsprodukt von 1, 5-Dinitronaphthalin mit H_2S in saurer Lösung. **$Na_2S + S$** ev. **$+ Cl_2Zn$.** (50 Na_2S + 20 S + 10 Cl_2Zn + 20 Subst.) 6 Std. 160°.	*Dunkelgrau.* Gekupfert entstehen aus den blaugrauen Nuancen schwarze Färbungen.
D. 127 090 Zus. 125 667 E. 19 271/00 F. 304 981 D. 79 577 Erloschen 1906.	472. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1900. **A. M.:** 1, 8- oder 1, 8 + 1, 5-Dinitronaphthalin-Umwandlungsprodukte mit SO_2 oder Sulfiten erhalten. **$Na_2S + S + Cl_2Zn$.** (64 Na_2S + 24 S + 7 Cl_2Zn + Produkt aus 100 Dinitronaphthalin). Bei Luftabschluß 220 bis 240°.	*Schwarz bis Braun.* H_2O: nur teilweise löslich. löst sich aber während des Färbens allmählich. + verd. HCl: kann der größte Teil des Zinks der Farbstoffällung entzogen werden.

4. Schwefelfarbstoffe aus Naphthazarin (S. 137).

D. 114 266 E. 16 295/99 F. 291 720 A. 649 218 Erloschen.	473. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Naphthazarinzwischenprod. **$Na_2S + S$.** (5 Na_2S + 1 S + 1 Subst.) mehrere Stunden 150 bis 180°. H_2O lösen, filtrieren, eintrocknen.	*Graublau.* Färbt: waschecht graublau. $CuSO_4$: echte blauschwarze Töne. Die Färbungen sind während des Färbeprozesses luftunempfindlich (S. 294).
D. 115 743 Zus. 114 266 E. 16 295/99 F. 291 720 Erloschen.	474. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Oxydationsprodukt des Naphthazarinzwischenproduktes. **$Na_2S + S$.** (300 Na_2S + 60 S + 60 Subst.) 8 Std. 160 bis 170°. Während des Eindampfens entweicht NH_3.	*Graublau.* H_2O: tiefblau (stark verdünnt: violett). Oxyd (Metallsalz): Schwarz.

D. 114 267 E. 18 954/99 F. 292 757 Erloschen.	475. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Naphthazarinzwischenprod. oder seine Zinkverbindung. **$Na_2S + S + Cl_2Zn$.** (50 Na_2S + 10 S + 10 Subst. + 1,5 Cl_2Zn) mehrere Stunden 150 bis 180°. H_2O lösen, Filtrat eintrocknen.	*Blauviolett.* Melanogenblau B, BG. Färbt: waschecht blauviol. $CuSO_4$: schwarz. Luftunempfindliche Färbungen (Nr. 473 u. S. 294.
D. 116 417 Zus. 114 267 E. 16 295/99 Erloschen.	476. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Oxydationsprod. des Naphthazarinzwischenproduktes. **$Na_2S + S + Cl_2Zn$.**	*Blauviolett.* Farbstoff ist identisch mit jenem des Pat. 114 267.
D. 119 248 E. 16 295/99 E. 18 954/99 F. 292 757 A. 651 122 Erloschen.	477. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1899. **A. M.:** Naphthazarin. **$Na_2S + S + Cl_2Zn$.** Bei 160 bis 170° eintrocknen. Unter Zusatz von NH_4Cl zur Schmelze entsteht ein anderer blaustichiger Farbstoff.	*Rotviolett.* H_2O, Soda, Alkal.: rotviolett. Oxyd: mit Metallsalzen führt zu einem tiefen echten Schwarz.
D. 147 945 E. 1 864/03 F. 328 768 A. 756 571 Erloschen.	478. *Badische, Ludwigshafen.* 1902. **A. M.:** Ein Naphthazarinzwischenprod. aus 1, 8-Dinitronaphthalin wird mit Thiosulfat in einen Wollfarbstoff übergeführt, mit Bisulfit oder Sulfit gibt dieser eine in H_2O braun lösliche Sulfosäure.	*Schwarz.* NaOH: grün, an der Luft blau. Kein Schwefelfarbstoff seine Sulfosäure gibt jedoch mit Chromsalzen auf Baumwolle gedruckt, grünschwarze Töne.

5. Umwandlungsprodukte chemisch einheitlicher Körper mit Lauge, Sulfiten, Salpetersäure u. dgl.

D. 112 484 E. 25 754/99 F. 295 593 A. 660 058 Ch. Ind. **1902**, 374	479. *Cassella, Frankfurt a. M.* 1899. **A. M.:** Umwandlungsprod. [s. 179] erhalten aus Oxydinitrodiphenylamin [146] durch Kochen mit Lauge [siehe 179]. **Na_2S** oder **NaOH + S.** (53 Na_2S + 13 S oder 50 NaOH [40°] + 20 S + 25 Subst.) bei 160° eintrocknen. Umkochung und Schwefelung sind auch in einer Operation ausführbar.	*Braun.* Immedialbraun B, Dunkelbraun A. Aus warmem, kochsalzhaltigem Bade intensiv gelbbraune Töne. Oxyd (Chrom): erzeugen gelbstichigere und echtere Produkte.
Anmeldung ***F. 17 125*** Zurückgez. 1904.	480. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1903. **A. M.:** Umwandlungsprod. des Oxydinitrodiphenylamins [146] mit thiokohlensauren Salzen. $NaS_2 + S$ bei 240° eintrocknen.	*Grün.*

Anmeldung D. 11 485 F. 298 075 Versagt 1902.	481. *Dahl u. Co., Barmen.* 1901. **A. M.:** Umwandlungsprodukt des Oxydinitrodiphenylamins [146] mit Hypochloriten in alkal. Lösung (Chinonimid). **Na_2S + S.** (55 Na_2S + 20 S + 10 Subst.) bei 180° eintrocknen.	*Schwarz.* H_2O: grünlichblau. H_2SO_4: grünblau. Oleum (20%): blauschwarz. Die Flotte scheidet keine Farbstoffhäutchen ab.
Anmeldung D. 11 728. Versagt 1902.	482. *Dahl u. Co., Barmen.* 1901. **A. M.:** Umwandlungsprod. des Dinitrophenylchinonimids [siehe o.] durch Kochen mit Lauge erhalten [siehe 179]. **Na_2S + S.** Bei 180° eintrocknen.	*Braun.* H_2O: dunkelbraun, an der Luft gelber. H_2SO_4: rotbraun. Oleum: gelbrot. Oxyd: schwärzer.
D. 125 588 E. 4 568/01 F. 308 735 Erloschen 1903.	483. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1901. **A. M.:** Umwandlungsprodukt des Oxydinitro- (oder Oxynitroamino-) diphenylamins [146] durch Erhitzen mit Na_2SO_3 unter Druck erhalten [siehe 174]. **Na_2S + S.** Bei 185 bis 195° eintrocknen.	*Braun.* H_2O: viol.-schwarz löslich. Das Nitroaminoprodukt färbt etwas schwärzlicher.
D. 169 856 E. 644/05 F. 349 873 E. 23 733/05 E. 23 740/05 D. 197 165 D. 205 882 F. 361 982 = Nr. 496 Siehe S. 36 u. 294 Erloschen 1905.	484. *G. E. Junius u. Vidal.* 1904. **A. M.:** Umwandlungsprod. von p-Nitrosophenol [112], p-Nitrophenol [114] oder Oxyazobenzol [176] durch Behandeln mit einer zur Reduktion ungenügend. Menge Na_2S bei 140 bis 290°. Das Zwischenprod. ist selbst ein in H_2SO_4 schwarz, in Alkalien rötlichviolett löslicher Baumwollfarbstoff [s. 36]. Dieser weiter mit **Na_2S** oder **NaOH + S** verschmolzen (40 NaOH + 64 S + Produkt aus 123 Nitrosophenol) von 150° beginnend, allmählich bei 250° eintrocknen, gibt nach 4 bis 6 Std. den Schwefelfarbstoff.	*Schwarz.* Na_2S: löslich. Der Farbstoff enthält keine Thio- oder gew. Diphenylamine, bildet durch Reduktion keine Leukobasen, ist daher an der Luft unbegrenzt haltbar. Färbt: intensiv schwarze Nuancen (grünlich oder bläulich, je nach Herstellung). Chlor- und lagerecht. Vgl. Nr. 89 und 90.
F. 282 065 In F. 282 064 sind S-freie Farbstoffe beschrieben, d. durch bloße Wechselwirkung von Phenolen, Naphtholen, NaOH usw. und Aminosulfosäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe oder gewisser Azokörper ohne S entstehen.	485. *Vidal, Paris.* 1898. **A. M.:** Die Einwirkungsprodukte von phenolartigen Körpern auf Benzol oder Naphthalinsulfosäuren bei Gegenwart von Alkali, z. B. **NaOH + S** (70 NaOH + 17 Sulfanilsäure + 17 Rohphenol) werden auf 280 bis 300° erhitzt. Nach Hinzugabe von 20 S destilliert Phenol ab und die Masse färbt sich schwarz.	*Schwarz.* Ebenso entstehen schwarze Schwefelfarbstoffe durch Einwirkung von S auf das Reaktionsprodukt von NaOH auf Disulfoazobenzol bei Gegenwart von Phenol.

D. 109 586	486. *Noetzel, Istel, Griesheim.* 1899.	*Braun.*
	A. M.: Umwandlungsprodukt des Oxydinitrodiphenylamins [146] unter dem Einflusse von Chlorschwefel [s. 178].	H_2O: rotbraun. H_2SO_4 warm: violettbraun, während sich Immedialschwarz grünblau löst.
	$NaOH + Na_2S$. (10 NaOH + 10 H_2O + 40 Na_2S + Produkt aus 10 Oxydinitrodiphenylamin + 10 Chlorschwefel) 200° eintrocknen.	
Erloschen 1900.		
D. 111 950	487. *Noetzel, Istel, Griesheim.* 1899.	*Braun.*
Zus. 109 586	**A. M.:** Wie Hauptpatent, die Bildung des Umwandlungsproduktes erfolgt mit oder ohne Benzol als Verdünnungsmittel, eingetrocknet wird mit	
Erloschen 1900.	**NaOH** allein.	
D. 112 299	488. *Noetzel, Istel, Griesheim.* 1899.	*Schwarz.*
D. 113 893	**A. M.:** Wie 109 586; das Umwandlungsprodukt wird mit	Zum Unterschied von Immedialschwarz schon in kalter H_2SO_4 blau löslich.
D. 120 467	**Na_2S** allein eingetrocknet (130°).	
Erloschen.		

6. Kondensationsprodukte unbekannter Konstitution.

D. 117 073	489. *Chr. Rudolph, Offenbach a. M.* 1900.	*Blau bis Schwarz.*
E. 10 293/00	**A. M.:** Kondensationsprod. von aromat. Nitroverbindungen + p-Aminophenol [115] (HCl usw. als Kond.-Mittel).	H_2O: blaue bis violette Töne
F. 300 970	**$Na_2S + S$.** (5 Na_2S + 1 S + 1 T. Kondensationsprod. aus p-Aminophenol + p-Nitranilin) 5 bis 6 Std. 150 bis 160°.	Färben: blau, schwarz, violett, violettschwarz.
Erloschen.		
D. 117 348	490. *Chr. Rudolph, Offenbach a. M.* 1899.	*Schwarz.*
E. 10 293/00	**A. M.:** Kondensationsprod. v. p-Aminophenol + salzsaurem p-Aminophenol [157].	Pyrolschwarz (Mühlheim). H_2O: schwer blau löslich. Mit Zn + Alkali red.: Leukoverb.
F. 300 970	**$Na_2S + S$.** (30 Na_2S + 4 S + 12 Kondensationsprodukt) 220°.	Wasch- und lichtecht.
F. 289 244		
F. 231 188		
Erloschen.		
E. 7040/04	491. *H. C. Cosway, Uni. Alk. Cp.* 1904.	*Blau.*
Nr. 14, S. 367 u. Gruppe I, Abt. 1.	**A. M.:** Kondensationsprod. von 1 Mol. p-Aminophenolchlorhydrat + 2 Mol. p-Aminophenol [157].	
	S allein. 160, schließlich 200°.	
E. 7041/04	492. *H. C. Cosway, Uni. Alk. Cp.* 1904.	*Blauschwarz bis Schwarz.*
D. 111 385 u. Gruppe I, Abt. 1.	**A. M.:** Kondensationsprod. [s. 174] von p-Aminobenzolsulfosäure [112] + p-Aminophenol [115] bei Gegenwart von Schwefel.	
	KOH auf 180°.	

E. 7 042/04	Aminophenolchlorhydrat + S.	Schon gebracht Nr. 14.
A. 731 669	493. *E. Cullmann, auf Schöllkopf.* 1902. **A. M.:** Schmelzprodukt von salzsaurem Aminoazobenzol allein oder + p-Aminophenol bei 180° erhalten. **Na_2S + S** ev. **+ Cu-Salz.**	*Grün.* Soda: unlöslich. Na_2S: grün. H_2SO_4: dunkel.
D. 125 136 E. 17 740/95 Erloschen.	494. *Badische, Ludwigshafen.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprod. von p-Amino- + p-Nitrosophenol [173]. **Na_2S + S.** 130 bis 140°.	*Schwarz.* H_2O: grün. Die direkt schwarzen Färbungen oxyd.: kaum verändert, aber echter.
E. 8 083/99 A. 653 277 A. 653 278	495. *H. Ashworth, J. Bürger Bury.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprod. von Nitrosophenol + Phenol in konz. H_2SO_4 [155 u. 160]. **NaOH + S.** 180° eintrocknen. Kresol gibt ebenso einen braunen Farbstoff.	*Schwarz.* Das grünliche Schwarz wird mit Chromat oxyd.: tiefschwarz. Siehe S. 414, Nr. 268.
F. 361 982 D. 197 165 D. 205 882 D. 169 856	496. *Vidal, Paris.* 1905. **A. M.:** Kondensationsprod. [s. 113] von Nitroso-o-kresol [113] + p-Aminophenol [115] oder + Amino-o-kresol [116] bei 60°. Zunächst + Na_2S kochen bis alles gelöst, dann **Na_2S + S.** 110 bis 120° eintrocknen bzw. filtrieren, mit Säure fällen.	*Schwarz.* Der Farbstoff aus Kresol färbt gelbbraun. Siehe S. 181.
D. 120 175 E. 1 007/00 F. 295 712 Erloschen.	497. *Basler Chem. Industriegesellsch.* 1900. **A. M.:** Kondensationsprod. [174] von nicht sulfierten p-Nitrotoluolderivaten allein oder mit aromat. Aminen in alkalischer Lösung. **Na_2S + S.** 190 bis 210° eintrocknen.	*Braun.*
D. 133 043 E. 2 722/02 Erloschen.	498. *Basler Chem. Industriegesellsch.* 1901. **A. M.:** Kondensationsprod. von p-Nitrochlorbenzol [114] oder p-Dichlornitrobenzol [123] + p-Nitrophenol [114]. **Na_2S + S.** 140 bis 150° eintrocknen.	*Grün.* H_2SO_4: schwer löslich (schmutzig violett).
E. 22 966/03	499. *H.C.Cosway u. Uni. Alk.C., Liverp.* 1903. **A. M.:** Kondensationsprod. von Dinitrobenzol + Aminobenzolsulfosäure [112] in alkalischer Lösung bei 200 bis 210° eingetrocknet + p-Aminophenol. **Na_2S + S.**	*Grün.* Färbt licht-, säure- und alkaliecht.

D. 113 893 E. 18 409/99 F. 292 400 A. 646 873	500. *Société anonym., St. Denis.* 1899. **A. M.:** Kondensationsprod. von den aus Anilin, seinen Salzen, Phenol oder Kresol mit Chlorschwefel erhaltenen Zwischenkörpern [178 und 233] + arom. Polyamino- oder Oxyaminobenzolkörpern. **Na_2S allein.** (300 Na_2S + 100 Subst.) rasch auf 150° 3 bis 4 Std. [Siehe bei diesem und den folgenden drei Patenten die Tabellen in den Originalschriften.]	*Schwarz.* H_2O: gelblich, grünlich, bläulich. + Chromat: Farbenumschlag. Farbsäuren lösen sich in konz. NaOH: blau-grünschw. H_2SO_4: meist unlöslich. + HNO_2: braune Niederschläge. Färben: 1% grau, 20% schwarz. Oxyd: fixiert auf der Faser, Färbg. werden intensiver.
D. 120 467 Zus. 113 893 E. 1 150/00 F. 292 400 Zus.	501. *Société anonym., St. Denis.* 1900. **A. M.:** Die mittels Chlorschwefel erhaltenen Zwischenprodukte des Hauptpat. werden mit einem Gemenge aromat. Poly- oder Oxyaminokörper + Nitrokörpern von Art des Nitrobenzols, p-Nitranilins, Oxydinitrodiphenylamins in Reaktion gebracht und diese Produkte mit Na_2S allein erhitzt. **Na_2S allein.** (20 bis 30 Na_2S + Prod. aus 5,5 Chlorschwefelkörper) 8 Std. 150 bis 175° eintrocknen.	*Schwarz.* Die Farbstoffe verhalten sich ähnlich wie jene des Hauptpatentes.
D. 131 468 Zus. 113 893 E. 999/01 F. 292 400 Zus. A. 740 765 Erloschen.	502. *Société anonym., St. Denis.* 1901. **A. M.:** Das Chlorschwefelprodukt des Hauptpatentes wird mit o-Amino-p-nitro-p'-oxy-[216] oder p-p'-dioxydiphenylamin [156] oder mit p-Aminophenyl-p'-oxy-m'-tolylamin [159] in Reaktion gebracht und dieses Produkt mit Na_2S erhitzt.	*Schwarz.* H_2O: schwarzblau bis violettschwarz. Färben: bläulich, grünlich, blauschwarz. Oxyd: violettschwarz z. T. intensiver oder unveränd.
D. 131 567 E. 2 839/01 F. 292 400 Zus. A. 708 662 A. 740 465 A. 763 320 D. 113 893 Erloschen.	503. *Société anonym., St. Denis.* 1901. **A. M.:** Das Chlorschwefelprod. (D. 113 893) wird mit Indophenolen [157] (z. B. mit jenem aus p-Phenylendiamin + Phenol oder Kresol) in Reaktion gebracht und der erhaltene Körper mit Na_2S auf 140 bis 150° erhitzt (alle Reaktionen in einer Operation vereinigbar).	*Blau bis Violettblau.* Ähnliche Lösungseigensch. wie die Farbstoffe des Pat. D. 113 893. Färben: 1% blau, viol. bis rotgrau, 20% blau bis violett.

7. Organische Ausgangsmaterialien natürlichen Ursprungs oder ihre künstlichen Umwandlungsprodukte.

D. 103 302 F. 279 332 A. 622 299 R. 2 979/00 F. 290 714 Erloschen 1900.	504. *Vidal, Paris.* 1898. **A. M.:** Pyroxylin (Alkohol, Äther unlöslich), Colloxylin (Alkohol, Äther lösl.), rohes Cellulosenitrat. **$Na_2S + S$.** (300 Na_2S + 300 H_2O + 100 Subst.), wenn bei 150° zäh + 70 S, bei 280° eintrocknen. Schmelzdauer: 6 bis 8 Std. Es entweicht viel NH_3 und H_2S.	*Schwarzbraun.* H_2O, Alkalien: grünschwarz. H_2SO_4: bräunlich rot. Gegen die Cachous durch größere Intensität, dunklere Schattierung und direkte Färbbarkeit ausgezeichnet, Oxyd. gibt im Gegenteil hier hellere und gelbere Färbungen.
D. 115 337 Erloschen 1901	505. *C. Dreher, Freiburg i. B.* 1899. **A. M.:** Nitrierte Harze [178]. **$Na_2S + S$.** (40 Na_2S + 20 H_2O + 10 Prod.) bei 150° + 20 S dann in 4 Std. bei 260° eintrocknen. H_2O extrahieren, filtrieren, Säure fällen, den neutralen Rückstand schnell trocknen.	*Schwarzbraun.* H_2O: unlöslich. Soda: sehr schwer löslich. NaOH: ziemlich löslich. H_2SO_4: kaum löslich. Die Nuancen differieren bei den verschied. Ausgangsmaterial. unwesentlich.
D. 118 701 E. 18 900/99 F. 290 714 R. 8 033/03 Erloschen.	506. *Lepetit, Dollfuß, Gansser, Mailand.* 1899. **A. M.:** Ungesättigte Fettsäuren, ihre Ester, Alkalisalze und Türkischrotöl [178]. **Soda + S** (ev. + NaOH). (12 Soda + 10 S + 5 Türkischrotöl oder verseiftes Leinöl oder Ricinusölseife usw.) werden in gußeisernen Töpfen auf schließlich 320 bis 330° erhitzt. Es entweicht CO_2, H_2S usw. Über 330° gebildet enthalten die Farbstoffe viel Rückstand.	*Braun bis Braunschwarz.* Die Färbung der Lösungen in Na_2S oder H_2O ist flaschengrün, olivgrün bis blau je höher die Schmelze erhitzt wurde. Die Farbstoffe sind weniger chlor- und lichtecht wie die Cachous, oxyd. werden sie jedoch lebhafter und echter.
A. 886 532	507. *M. R. Moffatt, H. S. Spira, Providence.* 1907. **A. M.:** Die mit Alkali von Phenolen und Kresolen befreiten Holzteerrückstände. **$Na_2S + S$** nicht über 200°.	*Braun.* Wasch- und lichtechte Nuancen.
Anmeldung V. 6918 u. ***V. 7013*** Zurückgez. 1907.	508. *Dr. Vanino, München.* 1907. **A. M.:** Kakaoschalen, Hopfenabfälle und Abfälle der Zichorienfabrikation. **$Na_2S + S$.**	*Braune Töne.*
A. 909 151 A. 909 152 A. 909 153 A. 909 154[1] A. 909 155 A. 909 156 [1] Salicylsäure allein auf 300°. Vergl. E. 18 762/97 Nr. 32, S. 370.	509. *E. S. Chapin, New York.* 1909. **A. M.:** Nicht krystallisierbare Polysaccharide (Dextrin, Tragant, Stärke) werden allein oder bei Gegenwart von Diaminen [118], Dinitrokörpern [128], Salicylsäure [122] usw. geschwefelt. Die Körper werden vorher erhitzt, bis sie nicht mehr hygroskopisch und leicht pulverisierbar sind. **$Na_2S + S$** ev. mit **Kupfersalzen.** 300°.	*Braune Nuancen.* Alkohol: zuweilen braun löslich. Farbstoff aus Stärke und $CuSO_4$ färbt z. B. sehr wasch- und lichtechte braune Nuancen.

A. 909 277 ähnlich ist A. 897 873 derselben Firma.	510. *E. T. Bundsmann u. The point Loma Chemic. Comp. Californien.* 1909. **A. M.:** Verschiedene Zucker werden mit Diaminen oder Nitraminen zusammen geschwefelt.	*Braun.*
F. 306 672 Ö. 8 515 Verwendet nur Gerbstoff ohne cellulosehaltige Materialien	511. *A. Allers.* 1900. **A. M.:** Gleiche Teile gerbstoffhaltiger (Gambir, Cachou, Sumach usw.) und cellulosehaltiger Materialien (Kleie, Sägespäne usw.). Na_2S allein auf 250°, dann + halbem Gewicht des Na_2S an S weiter erhitzen.	*Braun bis Braunschwarz.*
Ö. 2 336 E. 8 229/00 *Kalle* A. 687 581 F. 300 771	512. *E. österr. Sodafabr. Hruschau.* 1900. **A. M.:** Sulfitablauge, vorher vom Kalk befreit, wird mit NaOH oder Na_2S bis zur Zähflüssigkeit eingedickt. + S auf 450°.	*Braun bis Schwarz.* Oxyd: Nuancenänder. und Erhöhung der Echtheiten.
D. 240 522 Ö. 296/10	513. *A. Redlich u. G. Deutsch.* 1910. **A. M.:** Die Phlobaphene (Nebenprod. bei der Fabrikation der Quebrachoextrakte aus Gerbstoff der Mangroverinde usw. $Na_2S + S$.	*Braun.*
E. 1 838/80	514. *J. Sachs, Manchester.* 1880. **A. M.:** Sägemehl und ähnliche organische Substanzen. **Spence-Metall + NaOH.** (2 Spence-Metall + 1 NaOH + 1 Sägemehl).	*Braun bis Olive.* Cachou-de-Laval-artige Farbstoffe.
E. 1 489/73 F. 98 915	515. *E. Croissant u. L. M. F. Bretonnière.* 1873. **A. M.:** Organische Substanzen: Sägemehl, Humus, Moos, Zucker, alle Kohlehydrate, gerbstoffhaltige Materialien, Papier und jede Art von Cellulose, Blut, Horn, Fäkalien, organische Säuren (siehe Kopp, Ber. 7, 1746), Gummi, Tragant, alle Farbhölzer (vgl. Wichelhaus, S. 104). **Schwefelalkalien oder Polysulfide.** Es wird auf Temp. zwischen 100 und 350° erhitzt; je höher geheizt wird, um so dunkler sind die Färbungen.	*Cachou de Laval.* Cachou de Laval S wurde nach Nr. 531 durch Behandlung des rohen Farbstoffes mit Sulfiten als reinere Marke erhalten. Ähnliche Produkte wie Cachou de Laval sind Katigenschwarzbraun und Sulfanilinbraun.

B. Auszüge der Patente über Verwendung der Schwefelfarbstoffe.

I. Patente über Reinigung und Veränderung der Schwefelfarbstoffe in Substanz.

1. Reinigung.

D. 132 424	Alkoholschmelze, Gruppe III. Nr. 173.
D. 137 784	Oxydation der Alkoholschmelzprod. Gruppe III. No. 174.
D. 109 456 E. 7 023/99 und 13 978/99 F. 287 678 A. 642 256 F. 269 233 Erloschen.	516. *Aktiengesellschaft Berlin* (Seite 87 und 251). 1899. Reinigung der Schwefelfarbstoffe durch Auskochen mit Alkohol und Extraktion der verunreinigenden Bestandteile. Vgl. D. R. P. 132 424.
D. 140 963 Zus. 132 424 E. 9 968/02 F. 298 075	517. *Cassella Frankfurt a. M.* (Seite 249). 1901. Die vom Alkohol befreite Rohschmelze wird mit Soda, calcin. Glaubersalz, Kochsalz (auch mit Metallsalzen) verrieben und so feste Form des sirupösen Produktes erzielt. (Man kann natürlich auch die wässerige Lösung des Alkoholrückstandes mit Luft fällen.)
D. 135 952 Zus. 134 947 E. 20 741/01 F. 303 524 Zus. R. 10 495/05 F. 308 669 Cbl. **1904**, I, 1268 J. pr. Ch. **69**, 161, 233	518. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 250). 1900. Reinigung der Immedialreinblauschmelze über die Bisulfitverbindung. Die Beschreibung des Verfahrens findet sich auf Seite 250). Siehe auch Konstitution Seite 55.
D. 136 188 Zus. 134 947 E. 21 310/00 F. 305 494 A. 693 632	519. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 250). 1900. Reinigung der Immedialreinblauschmelze, basierend auf der Eigenschaft der reinen Leukoverbindung des Farbstoffes mit verdünnten Säuren als salzsaures Salz in Lösung zu gehen, während die Verunreinigungen keine Salze zu bilden vermögen. Siehe auch A. P. 693 632.
D. 139 099 E. 19 332/01 F. 314 570 A. 695 533 u. 34	520. *Kalle, Biebrich* (Seite 250). 1901. Reinigung der Schmelze des Schwefelfarbstoffes aus p-Nitro-o-amino-p′-oxydiphenylamin durch Ausblasen mit Luft bei Gegenwart von Kochsalz.
D. 140 792 Zus. 139 099	521. *Kalle, Biebrich* (Seite 250). 1902. Wie im Hauptpatent, jedoch bei Gegenwart von Natronlauge (Thionblau B).
D. 131 757 D. 109 456 A. 642 256 Erloschen.	522. *Kalle, Biebrich* (Seite 250). 1900. Reinigung der Schwefelfarbstoffe durch Fällung ihrer Lösungen mit Erdalkalisalzen und Regeneration des Na-Salzes durch Behandlung der gereinigten Schwefelfarbstoff-Erdalkalisalze mit Soda.

2. Alkylierung und Oxydation.

D. 131 758 E. 21 898/00 F. 305 800 A. 688 999	523. *Bayer, Elberfeld* (Seite 85 und 250). 1900. Veränderung der Schwefelfarbstoffe als Leukoverbindung durch Alkylierung mit Alkylierungsmitteln in Substanz oder auf der Faser.
D. 134 962 Zus. 131 758 A. 688 999	524. *Bayer, Elberfeld* (Seite 86 und 250). 1900. Veränderung des Schwefelfarbstoffes (nicht seiner Leukoverbindung) durch Alkylierung auf der Faser.
D. 134 176 Zus. 131 758 E. 21 898/00 F. 305 800	525. *Bayer, Elberfeld* (Seite 251). 1900. Veränderung des Schwefelfarbstoffes durch Alkylierung unter Verwendung der Ammoniumverbindung des Alkylierungsmittels; sie spaltet sich in der Flotte in Alkylierungsmittel + tertiäre Base.
D. 134 177 Zus. 131 758 F. 305 800 Zus.	526. *Bayer, Elberfeld.* 1901. Veränderung der Schwefelfarbstoffe durch Alkylierung mit Chlorbromacetamid.
Anmeldung G. 15 020 Versagt.	527. *Basler Chem. Industriegesellschaft* (Seite 251). 1900. Veränderung der Schwefelfarbstoffe in Substanz (oder auf der Faser) durch Behandlung mit wässerigen Alkalien mit oder ohne unterchlorigsaurem Natron.
D. 211 837 E. 17 352/09 F. 401 944 A. 960 919 Ber. 1904, 2617	528. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 252). 1908. Veränderung der Schwefelfarbstoffe in Substanz durch Halogenisierung in geeigneten Lösungsmitteln unter Bedingungen, die keine Spaltung der Farbstoffe herbeiführen.
F. 350 096 siehe D. R. P. 137 784	529. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Siehe Seite 316). 1904. Oxydation der fertigen Farbstoffpaste z. B. aus Indophenolen oder deren Leukoverbindungen (Dioxydiphenylamin usw.) mit H_2O_2 oder Na_2O_2.
F. 308 669 Vgl. D. R. P. 135 952	530. *Basler Chem. Industriegesellsch.* (Siehe Seite 48, 162 u. 252). 1901. Die schwarzen Schwefelfarbstoffe des Handels oder die geschwefelten Indophenole werden mittels SO_2 oder Bisulfitlauge in Thiosulfonate übergeführt, die ungebeizte Baumwolle erst nach Zusatz eines Reduktionsmittels färben (Umwandlung in Mercaptane). Bei Gegenwart von Formaldehyd entstehen blauere Färbungen. Die Thiosulfonate werden mit verschiedenen Agentien (NaOH, Säuren) in Indophenole von niederem oder höherem Schwefelgehalt übergeführt.

3. Sonstige Veränderungen.

D. 88 392 E. 3 612/95 F. 244 585 A. 549 036 A. 549 082 Erloschen 1901.	531. *Société anonym., St. Denis, und Vidal* (Seite 252). 1895. Veränderung der Löslichkeit und Überführung der Schwefelfarbstoffe in eine zum Drucken geeignete Form durch Behandlung der gefällten Farbsäuren mit Sulfiten. (Cachou de Laval und die Farbstoffe der Patente 84 632 und 85 330.) Vidalschwarz S.

D. 91 720 E. 3 414/95 A. 549 036 A. 561 276 Erloschen 1902.	532. *Société anonym., St. Denis* (Seite 252). 1895. Veränderung der Löslichkeit und Überführung der Schwefelfarbstoffe in eine zum Druck geeignete Form. Wie D. 88 392 angewendet auf die Farbstoffe des Pat. 82 748. (Siehe auch F. P. 239 714.)
D. 94 501 Zus. 91 720 F. 239 714 Erloschen.	533. *Société anonym., St. Denis* (Seite 252). 1896. Dasselbe Verfahren angewendet auf die Farbstoffe aus Nitrotoluol und -xylol ebenso auch auf ihre Aminoderivate.
D. 209 850 E. 2 290/09 F. 398 685 A. 953 008 D. 146 797 E. 15 413/00 E. 16 414/00 F. 303 524: für Wolle	534. *Aktiengesellschaft Berlin* (Seite 252). 1908. Veränderung der Löslichkeit von Schwefelfarben durch Oxydation ihrer Sulfitverbindungen (siehe die obigen Patente) mit H_2O_2, Luft usw. und Verwendung dieser Lösungen oder ihrer eingetrockneten Rückstände.
D. 88 847 E. 22 603/99 F. 243 142 A. 546 576 Erloschen.	535. *Badische, Ludwigshafen* (Nr. 127, Seite 386). 1894. Erhöhung der Löslichkeit der Farbstoffe des Patentes D. R. P. 84 989 (Echtschwarz) durch Digerieren mit NaOH in der Wärme (gibt Echtschwarz BS).
D. 198 691 E. 7 273/06. F 373 033 D. 85 328 F. 301 419	536. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 253). 1906. Erhöhung der Löslichkeit von Schwefelfarbstoffen durch Eindampfen der reinen Farbstoffpasten mit Glukose im Vakuum.
D. 140 610 E. 15 708/01 F. 313 052 A. 764 735 Erloschen 1903.	537. *Lauch, Urdingen a. Rh.* (Seite 10, 33 u. 253). 1901. Vermeidung der Selbsterwärmung von Schwefelfarbstoffen in gemahlenem Zustande durch Hervorrufen künstlicher Erwärmung auf kontrollierbare Temperaturen.
Anmeldung F. 19 945 E. 9 883/05 F. 361 481 A. 901 746 Ö. 23 232 Versagt 1908.	538. *Meister, Lucius u. Br., Höchst* (Seite 254). 1905. Darstellung von Schwefelfarbstofflösungen in hoher Konzentration durch Zusatz von so viel Schwefelnatrium, daß weder Lösung noch Festwerden eintritt.
Anmeldung A. 14 985 Versagt 1909.	539. *Aktiengesellschaft Berlin* (Seite 254). 1908. Darstellung von Schwefelfarbstoffen in flüssiger oder pastöser Form durch Lösen in konzentrierten Lösungen von Na_2S_2.

II. Patente über Verwendung der Schwefelfarbstoffe in der Färberei.

1. Vermeidung des schädigenden Lufteinflusses.

D. 122 456 E. 8 153/98 F. 276 612 A. 647 493 Ö. 1 471/98 R. 4 793/01 Erloschen 1902.	540. *Hölken u. Co., Barmen* (Seite 10 u. 293). **1898.** Egales Färben wird erzielt durch teilweises Eintauchen der Quetschwalzen in die Flotte. Das gefärbte Gewebe wird so von dem das ungleichmäßige Färben verursachenden Flottenüberschuß befreit, noch ehe es mit der Luft in Berührung kommt. Nach dem Färben wird sofort mit Chromat in schwefelsaurer Lösung (vgl. Seite 319) oxydiert.
D. 117 732 F. 299 373 Erloschen 1903	541. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 294). **1900.** Der Flotte werden trithiokohlensaure Salze zugesetzt. Sie lösen die Farbstoffe besser als Schwefelnatrium und haften sehr stark an der Faser, so daß beim Spülen stets noch etwas von diesem Lösungsmittel vorhanden ist und die Oxydation verhindert. Man färbt z. B. 1 Stunde kochend 100 Teile Baumwolle mit 15 Teilen Immedialschwarz V extra unter Zusatz von 7,5 Teilen Trithiocarbonat und 30 Teilen NaCl. Ein Teil des Carbonates kann durch Na_2S ersetzt werden.
D. 129 281 F. 302 338 Erloschen 1904.	542. *Bayer, Elberfeld* (Seite 294). **1900.** Man verwendet statt Na_2S: Alkalisulfhydrate. Z. B.: 20 Katigenschwarz SW werden in 40 l einer 50proz. wässerigen NaSH-Lösung gelöst und diese Lösung in die Flotte von 1000 l H_2O + 8 konz. Soda + 50 NaCl (kg für 100 kg Baumwolle) eingetragen.
F. 329 432	543. *Bayer, Elberfeld* (Seite 294). **1900.** Man verwendet zum Lösen des Farbstoffes statt Na_2S: Na_2S_2 oder ein anderes Polysulfid. Der Farbstoff zieht egal auf und ist reibechter.
D. 130 849 E. 23 695/02 F. 315 723 A. 724 631 Erloschen.	544. *Weiler ter Meer Ürdingen a. Rh.* (Seite 293). **1901.** Man verhütet die Bildung mißfarbiger Ränder an der Ware (hervorgerufen durch zu hohe Temperatur und dadurch Trockenwerden des Gewebes) durch Begießen mit kaltem, ev. Na_2S-haltigem H_2O zwecks Feuchthaltung und Temperaturerniedrigung.
F. 334 797 Zus.	545. *Basler Chem. Industriegesellschaft* (Seite 295). **1903.** Der Flotte werden vegetabilische Öle und Fette zugesetzt, welche die gefärbte Faser umhüllen und die Luft abhalten: 2000 Flotte + 10 Pyrogenindigo + 25 Na_2S + 40 Glaubersalz + 8 Olivenöl (für 100 Baumwolle).
Anmeldung F. 15 530 Zurückgezogen.	546. *Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt* (Seite 294). **1902.** Den Spülbädern werden, um das Bronzieren der Ware zu verhindern, geringe Mengen von Tonerdesalzen beigefügt.
D. 197 892 E. 15 206/06 F. 367 921 u. Zus. A. 873 636 — — — — D. 130 848 A. 882 543.	547. *Bayer, Elberfeld* (Seite 294 u. 297). **1906.** Der Flotte werden Ammonsalze beigegeben, um die Oxydationsvorgänge zu verlangsamen, zugleich werden die Färbungen dadurch zuweilen tiefer und waschechter. Die Menge der Ammonsalze muß so gering sein, daß sich nicht Schwefelammon bildet, es darf wegen der Flüchtigkeit der Salze nicht bei hoher Temperatur gefärbt werden: 2000 Flotte + 15 Katigenindigo B extra + 30 Na_2S + 8 calc. Soda + 40 Na_2SO_4 + 4 Schmierseife + 3 Ammoniumcarbonat. Die Flotte wird gelb wie eine Küpe. Man färbt 1 Stunde unter dem Spiegel bei 30°.

D. 213 455 Zus. 197 892 E. 23 083/06 F. 367 921 Zus. A. 873 277 A. 882 543 ders. Firma sprichtspez. v. Säuren (z. B. H_2SO_4)	548. *Bayer, Elberfeld* (Seite 294). 1906. Statt der Ammonsalze (siehe Hauptpatent) können auch: Bicarbonat, Aluminiumacetat, Alaun, Natriumbisulfit, Weinstein usw. verwendet werden. Die Wirkung dieser Salze beruht auf ihrer Fähigkeit, das freie Alkali der Flotte zu binden. Demnach sind auch freie Mineralsäuren verwendbar. Die Menge des Zusatzes muß so bemessen sein, daß die Flotte eben nach H_2S riecht, ohne daß Ausfällung erfolgt (Verstärker).
Anmeldung K. 33 660 Zurückgezogen.	549. *E. Kraus, Zürich* (Seite 295). 1907. Der Flotte werden 5 bis 15% des Farbstoffgewichtes an Arylmercaptan (Benzol- und Naphthalinthiophenole, geschwefeltes Handelskresol usw.) zugefügt. Sie gehen mit dem Luftsauerstoff schneller in Disulfide über, als die Leukoverbindung des Farbstoffes oxydiert werden kann und verhindern so Fleckenbildung.
D. 220 169	550. *E. Dupetit, Amiens* (Seite 294). 1908. Die Flotte (200 l H_2O + 250 g konz. Na_2S + 500 g Soda + 200 g Katigenindigo RL extra gelöst in 250 g konz. Na_2S + 10 kg Glaubersalz) wird mit 5 kg Bicarbonat versetzt, wodurch sich auf dem Gewebe eine dünne Gasschicht von CO_2 + H_2S bildet. Nach 8 bis 10 Durchzügen wird ohne zu spülen in einem sauren Bade (700 H_2O + 10 Essigsäure) 20 Min. kalt nachbehandelt und dadurch der Farbstoff entwickelt.

2. Verhütung der Faserschwächung gefärbter Ware.

Anmeldung C. 9 561 E. 2 927/01 F. 308 238 A. 693 653 Versagt 1903.	551. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 322). 1901. Die gefärbte Ware wird nach der Nachbehandlung in einem Bade, das Acetate der Alkalien und Erdalkalien enthält, gespült. Die Acetate wirken zunächst neutralisierend, während des Lagerns aber als Vorbeugemittel zur Abstumpfung der sich bildenden Schwefelsäure.
Anmeldung C. 9 301 E. 15 413/00 A. 681 117 Versagt 1902.	552. *Clayton Anil. Co., Clayton bei Manchester* (siehe Seite 252). 1900. Man kann Schwefelfarbstoffe ohne die Faser zu schwächen färben, indem man die Farbstoffe in Na_2SO_3 löst und mit einer dem Sulfit annähernd entsprechenden Menge Na_2S oder Glukose + Ätzkali reduziert.
Anmeldung F. 13 877 E. 6 429/01 F. 309 281 Zurückgez. 1902.	553. *Bayer, Elberfeld* (Seite 323). 1901. Die gefärbten und sauer mit Metallsalzen oxydierten Färbungen werden vor der Dekatur oder vor dem heißen Pressen mit Alkalicarbonatlösungen behandelt.
E. 3 087/09	554. *G. E. Holden u. P. Maguire, Manchester* (Seite 323). 1909. Die mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Gewebe werden mit Tannin und nachträglich mit Kalkwasser behandelt.
D. 134 399 E. 1 285/01 F. 307 255 Erloschen 1908.	555. *Aktiengesellschaft Berlin* (Seite 323). 1900. Die Säurebildung durch Oxydation des Schwefelfarbstoffes auf der Faser während des Lagerns wird durch Nachbehandlung der Färbungen in alkalischen Lösungen bei Gegenwart von Oxydationsmitteln unschädlich gemacht. Nachbehandlungsbad pro Liter: 1 bis 2 ccm NaOH (40° Bé) + soviel Hypochlorit als $^1/_4$ des Warengewichtes an freiem Chlor entspricht. Statt Hypochlorit ebenso verwendbar: H_2O_2, Chromate, Permanganat, Ferricyankalium usw. Die Festigkeit der Ware nach dem Färben ist nur 1,8 bis 3% geringer als vorher.

3. Nachbehandlung der Färbungen mit nichtmetallischen Agentien und Nuancieren der Schwefelfarbstoffe.

D. 118 087 E. 4 069/99 F. 286 287 A. 678 884: *Kertesz u. Cassella*	556. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 314, 284). 1898. Oxydative Nachbehandlung der gefärbten Faser mit lufthaltigem gespannten Dampf von über 100° bei Gegenwart von Alkali. Man spült daher nach dem Färben nicht, sondern quetscht nur ab und bringt ev. etwas Ammoniak in den Dämpfer, um die nötige Alkalität hervorzurufen.
F. 312 596	557. *Basler Chem. Industriegesellschaft.* 1901. Oxydative Nachbehandlung der gefärbten Faser mit Peroxyden oder Terpentinöl bei Luftgegenwart, um egale Entwicklung ohne Faserschwächung hervorzurufen.
A. 769 059	558. *H. J. Cooke auf A. Klipstein u. Co., East Orange* (Seite 316). 1903. Die gefärbte Faser wird in feuchter, warmer Luft der Einwirkung eines ozonbildenden Körpers ausgesetzt, z. B. durch Einblasen von Dampf, der ätherische Öle enthält, in den Dämpfer.
D. 110 367 E. 12 635/98 F. 278 744 A. 625 717 Ch.-Ztg. **1899**, 909 Ch. Ind. **1901**, 54	559. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 316). 1898. Veränderung der Nuance von mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Fasern durch Nachbehandlung mit Wasserstoffsuperoxyd: 400 l Flotte + 1 kg Immedialblau C + 0,8 kg Na_2S + 12 kg NaCl 1 Stunde färben und $^1/_2$ Stunde bei 80° nachbehandeln in einem Bade, das 200 g H_2O_2 und etwas NH_3 enthält. Die bläulichschwarze Nuance wird tiefblau und die Färbung echter wie Indigo, besonders in der Wäsche. Vgl. F. P. 350 096.
D. 185 688 D. 110 367 Erloschen 1907.	560. *Kalle, Biebrich* (Seite 316). 1902. Veränderung der Nuance durch Nachbehandlung mit 10 bis 20% H_2O_2 in der 20fachen Menge Wasser vom Warengewicht unter Zusatz von 30% (des H_2O_2) essigsauren Ammons (12° Bé) statt des Ammoniaks in D. R. P. 110 367.
Anmeldung G. 18 738 Anm. G. 15 020 Zurückgez. 1905.	561. *Basler Chem. Industriegesellschaft* (Seite 317). 1900. Veränderung der Nuance durch oxydative Nachbehandlung der gefärbten Faser bei gewöhnlicher Temperatur mit unterchlorigsauren Salzen bei Gegenwart von Alkali.
D. 140 541 F. 321 652 A. 717 749 Z. f. ang. Ch. **1902**, 53 Erloschen 1904	562. *Aktiengesellschaft Berlin* (Seite 317, vgl. Nr. 531 bis 534). 1902. Veränderung der Nuance durch Nachbehandlung der Ware mit Natriumsulfit (50 Na_2SO_3 pro Liter) und folgendes Trocknen bzw. Verhängen, dann Spülen und Trocknen. Katigenschwarz-SW-Färbungen werden blau. Ähnlich ist das Verfahren A 717 749 der Elberfelder Farbenfabriken.
D. 141 371 Zus. 140 541 F. 321 652 Zus. Erloschen 1904.	563. *Aktiengesellschaft Berlin* (Seite 317, vgl. Nr. 530). 1902. Statt Na_2SO_3 des Hauptpatentes wird hier Bisulfitlauge, angesäuertes neutrales Sulfit oder SO_2 in wässeriger Lösung verwendet und nachträglich verhängt. Das Verhängen ist wesentlich, da nach D. 131 961 mit Sulfiten allein nur schwache Bläuung eintritt.

F. 325 462	564. *Bayer, Elberfeld* (Seite 317). 1902. Nachbehandlung der Färbungen z. B. von Immedialblau CR, Katigenindigo R und R extra, Katigenschwarz SW, Pyrogenschwarz usw. nach kurzer Luftpassage in einem 2 g Na_2SO_3 pro Liter haltigem Bade. Grünstichige Färbungen werden lebhafter und rotstichiger.
D. 204 442 Erloschen.	565. *R. v. Hove jun., Burscheid* (Seite 317). 1907. Nachbehandlung schwarzer Schwefelfarbstofffärbungen nach dem Spülen und 12stündigem Liegenlassen mit Schwefelnatriumlösung zur Erhöhung der Wasch- und Reibechtheit. Für 100 Pfund Baumwolle wird ein 30° warmes Bad, enthaltend 2,75 kg Na_2S angesetzt, $^1/_2$ Stunde darin hantiert, zweimal gespült, getrocknet. Eventuell wird mit Chromat und Chromalaun bei Gegenwart von Essig- oder Ameisensäure nachoxydiert.
D. 214 038 Zus. 204 442 Erloschen.	566. *R. v. Hove jun., Burscheid* (Seite 317). 1907. Das Verfahren des Hauptpatentes, angewendet auch auf bunte, nicht nur auf schwarze Schwefelfarbstoffe.
F. 361 995	567. *C. Fastenaekels.* 1905. Verbessertes Färbeverfahren für schwarze Schwefelfarbstoffe, demzufolge nach verschiedenen normalen Operationen zuletzt ein 70° warmes Bad passiert wird, das für 10 kg der mit holzessigsaurem Eisen vorbereiteten Baumwolle 2 kg Stärke, 2 kg Seife und 1 kg Campecheextrakt enthält. Man soll 6% Farbstoff sparen können.
D. 129 477 F. 301 081 Erloschen.	568. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 325, vgl. Seite 81 u. 219). 1900. Braungefärbte Fasern (Immedialbraun, Katigenbraunschwarz usw.) geben mit Nitrodiazobenzol oder -toluol nachbehandelt gelbere, intensivere und walkechtere Nuancen. Das frische Bad wird mit 0,5 bis 2% Nitrodiazobenzol (vom Warengewicht) bestellt. Die Diazoverbindungen sind als Nitrazol C, Nitrosamin, Azophor usw. im Handel.
D. 175 077 Erloschen.	569. *Geigy, Basel* (Seite 327). 1905. Die zum Nuancieren der Schwefelfarbstoffe zumeist verwendeten basischen Farbstoffe werden durch Chromfarbstoffe ersetzt. Die z. B. mit Eklipsebraun B erhaltene braune Färbung wird nach dem Spülen bei 90° 1 Stunde mit 2 T. Chromkali + 2 T. $CuSO_4$ + 3 T. Essigsäure nachbehandelt, gespült und in frischem Bade mit 200 bis 500 g Eriochromrot B (für 100 kg Baumwolle) $^1/_4$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur umgezogen, dann auf 50° erwärmt, gespült, getrocknet.

4. Nachbehandlung der Färbungen mit Metallsalzen.

D. 112 799 F. 287 461 Erloschen.	570. *Société anonym., St. Denis* (Seite 319). 1899. Statt $CuSO_4$ oder $CuSo_4$+Chromat und H_2SO_4 anzuwenden, die bei der oxydativen Nachbehandlung die Faser mürbe machen, wird Kupferchlorid oder -acetat oder eine Auflösung von CuO in NH_3 verwendet, bzw. man ersetzt einen Teil des Chromates durch $CuCl_2$. Man behandelt z. B. (bei Vermeidung von H_2SO_4) in Bädern, die 3% $CuCl_2$ oder 2 bis 3% $CuCl_2$ + 1 bis 2% $K_2Cr_2O_7$ enthalten. Erstere Nachbehandlung gibt grünere, letztere bläuliche Nuancen. Durch folgendes Dämpfen erreicht man Färbungen, die 10proz. kochender Sodalösung widerstehen.

D. 107 222 E. 18 690/99 F. 288 943 A. 647 493 Ö. 1 471/99 Erloschen 1902.	571. *Hölken u. Co., Barmen* (Seite 335). 1899. Man verwendet zur Nachbehandlung von mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Halbwollwaren statt der Kupfersalze Zinksalze, um beim folgenden Dämpfen die Bildung von Schwefelkupfer zu vermeiden, das sich aus dem Schwefel der Wolle und dem Kupfer des Nachbehandlungsbades bildet und die Wolle gelblich färbt; z. B. 4 bis 6% $ZnSO_4$ + 2 bis 3% Chromat + 2 bis 3% H_2SO_4 vom Gewicht der Ware. Die Wolle bleibt weiß, die erzielten Echtheiten sind hervorragend.
D. 127 465 E. 1 977/00 F. 296 855 A. 660 069 Ö. 8 973/02 Erloschen 1908.	572. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 319). 1900. Nachbehandlung der Färbungen mit Chromoxydsalzen, um die Schwächung der Faser durch chromsaure Salze zu verhindern. Wenn oxydative Nachbehandlung nötig ist, werden die Oxydsalze im Gemenge mit geringen Mengen von Chromaten angewendet. Chromoxydsalze verschieben die Nuance der schwarzen Schwefelfarbstoffe weiter nach grün (Anwendung für Anilinschwarzersatzfarbstoffe), die Färbungen werden voller und echter. Man behandelt 1 Stunde in einem 80° heißen Bade, das 3 bis 5% Chromalaun enthält.
Anmeldung G. 15 242 Versagt 1901.	573. *Geigy, Basel* (Seite 318). 1901. Nachbehandlung der Färbungen in warmem Bade mit Metallsalzen bei Gegenwart von Öl oder Fett mit oder ohne Zusatz von Stärke oder anderen Verdickungsmitteln.
D. 131 961 Erloschen 1906.	574. *Badische, Ludwigshafen* (Seite 318). 1901. Nachbehandlung mit Chrombisulfit (Chromsalze + Bisulfitlauge). 100 T. mit 20 T. Kryogenschwarz B (auch Immedialschwarz V extra, FF extra, NB; Katigenschwarz TG) gefärbte Baumwolle kommt in ein 60° warmes Bad, das in 2000 l 10 bis 20 l Chrombisulfitlauge von 28° Bé enthält. Nachbehandlungsdauer: $^1/_2$ Stunde.
Anmeldung A. 8 979 Ähnl. ist ein F. P. 334 797 u. Zus. der *Basl. Chem. Industrieges.* Versagt 1905.	575. *Aktiengesellschaft Berlin* (Seite 318). 1902. Nachbehandlung schwarzer Schwefelfarbstoffärbungen mit Tonerde oder Chromoxydnatron bei gleichzeitiger oder späterer Behandlung mit Ölen, Fetten, Seife, Türkischrotöl usw. Die Faser wird nicht geschwächt.
D. 213 582 E. 17 267/08 F. 401 589 D. 124 507	576. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 319). 1908. Nachbehandlung der Färbungen mit Nickelsalzen allein oder in Kombination mit anderen in eisernen Apparaten verwendbaren Metallsalzen (Zn, Co, Fe, Cr, Al). Das frische Bad enthält z. B. 2 bis 3 kg Nickelsulfat + 5 l Essigsäure oder 1 bis $1^1/_2$ kg $NiSO_4$ + 1 bis $1^1/_2$ kg $K_2Cr_2O_7$ + 5 l Essigsäure. Die Echtheiten werden wesentlich erhöht.

5. Lacke aus Schwefelfarbstoffen auf der Faser und in Pigmentform.

D. 124 507 F. 305 648 Anm. F. 15 530 Vgl. d. A. P. 714 687 E. A. Fourneaux, Newyork, u. H. A. Metz, Brooklyn. Erloschen.	577. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (Seite 317). 1908. Herstellung echter Färbungen durch Lackbildung, d. i. Nachbehandlung mit Metallsalzen, bei denen Oxydationswirkungen ausgeschlossen sind. Anwendbar fast ausschließlich auf die graublauen Farbstoffe der D. R. P. 114 266 und 114 267, die Beizencharakter besitzen (Melanogenblaumarken). Die Salze von Zn, Cd, Al geben blaue, jene von Cr, Ni, Co blauschwarze Töne. Die Cd-, Ni-, Co-Lacke sind die echtesten. 100 Pfund gefärbte Baumwolle benötigen zur Lackbildung z. B. 1,250 kg Cadmiumsulfat in 8000 l H_2O. Im selben Bade kann mit basischen Farben nuanciert werden. Die Färbungen sind sehr licht-, luft- und kochecht.

D. 150 765 Erloschen.	578. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (Seite 318). 1902. Herstellung von Lacken in Pigmentform durch Versetzen der alkalischen reinen Schwefelfarbstofflösung mit Substrat [$Al(OH)_3$, Blanc fixe, Baryt usw.], Fällung mit einem Metallsalz und Kochen bis zur Erreichung der höchsten Farbintensität; z. B.: man löst 13,5 T. Melanogenblau B in 250 T. H_2O, fügt eine Lösung von 11 T. $BaCl_2$ in 200 H_2O hinzu, kocht auf, dekantiert und wäscht erschöpfend durch weitere Dekantierung (vgl. D. R. P. 131 757), versetzt mit einer Lösung von 18 T. K_2CO_3 in 180 T. H_2O, hierauf nach dem Aufkochen und Erkalten mit 29 T. Aluminiumsulfat in 550 T. H_2O, erhitzt auf 80°, läßt absitzen, dekantiert, wäscht und trocknet den blauen Lack. Ein schwarzer Lack entsteht aus Melanogenblau B mit $Al(OH)_3$, $CuSO_4$ und $ZnSO_4$, ein brauner aus Thiogenbraun usw.
Anmeldung *A. 10 154* E. 6 217/04 F. 321 246 A. 772 931 Versagt.	579. *Aktiengesellschaft Berlin.* 1903. Herstellung von Farblacken aus blauen bis blauroten, leicht zu Leukoverbindungen reduzierbaren Schwefelfarbstoffen. Man versetzt die Lösungen der Leukoverbindungen mit Metallsalzen, die keine gefärbten Schwefelverbindungen geben und fällt unter Zusatz oder gleichzeitiger Bildung des Substrates mit Luft oder anderen Oxydationsmitteln.
F. 360 825	580. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 318). 1905. Herstellung von Farblacken durch Fällung einer Schwefelfarbstofflösung, z. B. von 10 T. Immedialindon RR Paste (25%) in 5 T. Na_2S und 500 H_2O nach Hinzufügung von 100 T. $BaSO_4$ + 6 T. calc. Soda — mit 20 T. $BaCl_2$.
D. 207 373 Vgl. *Kuhlmann*, Compt. rend. 43, 950 von 1857	581. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 318). 1907. Durch Zusatz von Phosphaten oder Boraten zur Flotte wird bei niederen Färbetemperaturen rascheres Aufziehen und besseres Durchfärben erzielt. Ansatz: 6% Immedialindon R konz. + 12% Na_2S + 2% calc. Soda + 10% NaCl + 6% Dinatriumphosphat.

6. Färben und gleichzeitiges Verändern der Baumwollstruktur.

D. 99 337 E. 5 573/97 D. 85 564 Erloschen.	582. *Bayer, Elberfeld* (Seite 270 u. 304). 1896. Schwefelhaltige Farbstoffe, wie Cachou de Laval, Echtschwarz, Verde italiano, Vidalschwarz usw. werden in so stark alkalischer Lösung gefärbt, daß die Baumwolle zugleich mercerisiert wird; z. B. 50 T. Farbstoff werden gelöst und in eine Flotte gebracht, die auf 500 T. H_2O 100 T. festes NaOH enthält. Man geht mit der genetzten, gespannten oder losen Ware ein und läßt 6 bis 10 Stunden unter der Flotte liegen. Die Nuancen erleiden wesentliche Veränderungen.
Anmeldung *F. 20 262* D. 85 328 D. 104 102 Ö. 13 576/03 Zurückgez. 1906.	583. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (siehe Seite 270). 1905. Man klotzt in einem Bade, das außer Farbstoff, Wasser und Zusätzen eine zur Mercerisation ungenügende Menge NaOH enthält, jedoch nicht weniger als 20 g von 40° Bé pro Liter Klotzbrühe.

7. Färben von Schwefelfarbstoffen in der Küpe.

D. 146 797 E. 24 455/99 F. 295 589 F. 301 740 A. 680 472 Erloschen 1905.	584. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (Seite 312, vgl. Seite 293). 1899. Färben von Schwefelfarbstoffen in der Hydrosulfitküpe, wie Seite 313 beschrieben wurde. Ein ähnliches Verfahren wurde G. A. G. Descat in F. P. 299 733 patentiert. Siehe auch F. P. 385 087, Ph. Schneider: Färben von Schwefelfarbstoffen mit Hydrosulfit in schwach alkalischer Küpe.
D. 200 391 E. 12 219/07 F 379 584 F. 301 740 D. 146 797	585. *Badische, Ludwigshafen.* 1907. Färben von Schwefelfarbstoffen in der Gärungsküpe (beschrieben auf Seite 313).

8. Färben von Schwefelfarbstoffen auf gebeizte Baumwolle.

D. 120 685 F. 288 513 Erloschen.	586. *Société anonym., St. Denis* (Seite 318). 1899. Schwefelfarbstoffe, wie Vidalschwarz, Thiocatechine, Cachou de Laval usw. gehen auch auf vorher mit Tannin oder Tannin mit Metallsalzen und -oxyden vorgebeizte Gewebe; z. B.: Man gibt gebeuchte Baumwolle (100 T.) durch ein 30° warmes Bad, das 26 T. Sumachextrakt von 30° Bé enthält. Diese Baumwolle wird normal gefärbt und in einem 66° warmen Bade, das z. B. 5 bis 6 g Kupferchlorür und 2 g Bichromat pro Liter enthält, nachbehandelt. Dann wird ein Bad von Soda und Sulforicinat passiert. Oder man behandelt die Baumwolle mit Tannin, geht nachträglich durch ein Bad von holzessigsaurem Eisen oder Permanganat und färbt. Mn-Salze geben rötlichere bis violette, Chromsalze gelbe, Eisen braune, Kupfer grüne Nuancen. Die Färbungen sind intensiv, aber wenig schön.
Anmeldung D. 11 107 F. 305 168 u. Zus. Zurückgez. 1902.	587. *G. Descat, Amiens* (Seite 318). 1900. Die Baumwolle wird in einem Metallsalzbad (Cu, Mn, Zn, Al, Cr speziell in einem Eisensalzbad) vorgebeizt, das Metallsalz wird mit Soda auf der Faser fixiert, dann wird gefärbt.

9. Färben der animalischen Fasern mit Schwefelfarbstoffen und Schutz der Wolle und Seide vor dem zerstörenden Einfluß des Schwefelnatriums.

(Verhütung des Mitanfärbens der Wolle bzw. Seide in Halbwoll- und Halbseidengeweben Seite 329—335.)

D. 138 621 E. 14 581/02 F. 322 740 Ch.-Ztg. **1903**, 449	588. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 331). 1902. Seide wird vor dem Mitanfärben geschützt durch Zusatz von Leim oder Gelatine zur Flotte. Es wird zweckmäßig auf mercerisierte Baumwolle bei nicht zu hohen Temperaturen gefärbt. Pro Liter Flotte 15 g Leim. $^1/_2$ bis $^1/_3$ Stunde bei 40 bis 50° färben. Die Seide bleibt fast weiß.
D. 145 877 E. 3 479/03 F. 329 422 Erloschen 1908.	589. *Aktiengesellschaft Berlin* (Seite 331). 1902. Man setzt um Seide zu schützen Dextrin zu; z. B. 15% Schwefelschwarz T + 15% Na_2S in kurzem Bade 1 : 10 oder 1 : 15 + 12 g Dextrin + 30 Kochsalz (beide in H_2O gelöst). Es wird $1^1/_2$ Stunde bei 40° gefärbt. Seifen ev. unter Rotölzusatz, spülen, trocknen.

D. 188 699 Erloschen.	590. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (Seite 335). 1906. Wolle wird gegen das Mitanfärben und gegen den zerstörenden Einfluß des Na_2S geschützt durch Zusatz von 100 bis 150% (vom Warengewicht) Natriumphosphat oder -silicat. Man färbt die Halbwolle 1 Stunde bei 50°.
D. 189 818 Zus. 188 699 Erloschen.	591. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (Seite 331). 1907. Das Verfahren des Hauptpatentes wird auf Seide ausgedehnt; diese wird durch die Zusätze vor dem Einfluß des Na_2S bewahrt, bei höheren Temperaturen wird sie mit angefärbt.
F. 373 871 E. 3 500/07 ——— Vergl. *Kuhlmann*, Compt. rend. 43, 539 von 1857	592. *Basler Chem. Industriegesellschaft* (Seite 331 u. 335). 1907. Wolle und Seide bleiben beim Färben mit Schwefelfarbstoffen rein weiß bei Zusatz von ca. 25 T. Wasserglas von 36° Bé pro Liter Flotte. Man färbt 30 bis 35 Minuten bei 30 bis 40°.
D. 203 427 E. 22 549/08	593. *Griesheim Elektron* (Seite 331). 1907. Schutz der Wolle gegen das Mitanfärben durch Zusatz von Dextrin. Ansatz pro Liter Flotte: 10 g Thioxinschwarz RTO + 20 g Na_2SO_4 + 50 g Dextrin bei 20 bis 25° 5 Minuten hantieren. Quetschen, spülen, trocknen.
Anmeldung G. 24 943 E. 13 948/07 ——— Zurückgez. 1909.	594. *Basler Chem. Industriegesellschaft* (Seite 331, 333). 1907. Der Flotte wird Blut oder Diastafor zugesetzt, um Wolle und Seide während des Färbens zu schützen. — Bei höherer Flottentemperatur wird die Seide mit angefärbt. Siehe Nr. 609.
D. 193 798 E. 3 609/07 F. 374 677 ——— Vergl. E. 13 132/07. Vorbehandlung der Wolle in einer 1proz. Formaldehyd- und einer 0,15 proz. Kal.-bichromatlösung.	595. *Bayer, Elberfeld* (Seite 335). 1907. Die Wolle verliert durch Chromieren die Fähigkeit, Schwefelfarbstoffe aufzunehmen. Man beizt sie mit Kaliumbichromat und H_2SO_4 entweder im fertigen Gewebe oder vor dem Verweben, und färbt bei Gegenwart von Milchsäure wie Seite 330 geschildert wurde.
D. 212 951 Erloschen.	596. *Farbwerk Mühlheim, vorm. Leonhardt* (Seite 331). 1908. Man setzt der Flotte, enthaltend z. B. 10 Pyrolschwarz 4 X + 20 Na_2S + 2 Soda + 700 H_2O + 20 Na_2SO_4, 40 T. Protamol (Lehnes Färber-Ztg. 1908, 266) zu und färbt 20 Minuten bei 35°. Die Wolle bleibt weiß; die Protamollösung erhält man durch kaltes Verrühren von 100 Protamol + 100 H_2O + 20 Lauge (40° Bé) + 900 H_2O und Erwärmen ca. 5 Minuten bis zur Gallertbildung.
D. 224 017 Zus. 199 167 F. 386 501	597. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (Seite 333, vgl. Nr. 530 bis 534). 1907. Durch Zusatz von Bisulfit zu den Bädern erzielt man bei einer Färbedauer von 1 bis 3 Minuten tiefschwarze Baumwollfärbungen, während die Wolle nur wenig Farbstoff annimmt. Die kurze Färbedauer erlaubt das Arbeiten im Kontinuebetrieb, auf dem Foulard oder in der Rouletteküpe.
D. 224 004	598. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 335). 1909. Man setzt der Flotte flüchtige Stoffe, wie Schwefel- und Chlorkohlenstoffe, Kohlenwasserstoffe usw. zu. Beim langsamen Eingehen umhüllt sich die Wolle mit den Stoffen und wird nicht mit angefärbt.

D. 222 678

599. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (Seite 335). 1909.
Vorbehandlung der Wolle mit Thiosulfat in saurer Lösung macht sie unaufnahmefähig für verschiedene Farbstoffe, auch für Schwefelfarbstoffe.

Anmeldung C. 8999
F. 301 740

Versagt 1905.

600. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 334). 1900.
Reduzierbare Schwefelfarbstoffe lassen sich in Form ihrer Leukokörper, die durch Einwirkung von Hydrosulfit als farblose Lösungen erhalten werden, auf Wolle färben. Nach $^1/_4$stündigem Umziehen wird sauer gespült. Die blauschwarzen Färbungen, z. B. von Immedialschwarz, werden durch wiederholtes Eingehen vertieft.

D. 130 848
F. 311 950

Erloschen.

601. *Basler Chem. Industriegesellschaft* (Seite 330, vgl. Nr. 547). 1901.
Im schwefelammoniumhaltigen Bade (statt Na_2S) werden animalische Fasern mit angefärbt. Ansatz: 6 Pyrogendirektblau + 18 Na_2S + 2,4 Soda lösen, auf 1000 verdünnen + 15 NH_4Cl + 15 Dextrin. Mit 50 T. Halbseide bei 70 bis 80° eingehen, 50 NaCl in 2 Portionen beifügen, 1 Stunde bei 80 bis 90° unter der Flotte färben. Spülen, avivieren. Bei Wolle und Halbwolle wird die Sodamenge verringert, die Flotte kann beim Färben auf dem Jigger oder Foulard entsprechend verkürzt werden.

D. 161 190
F. 316 243

D. 159 691

602. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 333 u. 330). 1901.
Seitengleiche Färbungen (also Mitanfärben animalischer Fasern) in Halbwoll- bzw. Halbseidegeweben werden erzielt durch Zusatz von ca. 7 g Glykose oder Tannin pro Liter Flotte. Man färbt 1 Stunde bei 80°.

D. 144 485

Vgl. E. 8111/07, *Levinstein*, Hydrosulfit oder Formaldehydverbindungen werden der Flotte zugesetzt; je nach der Färbetemper. wird Wolle mit gefärbt oder bleibt weiß.

Erloschen.

603. *A. Kann, Passaic, Newyork* (Seite 333). 1901.
Wolle wird durch Vorbehandlung mit Formaldehyd bedeutend unempfindlicher gegen Alkali und Schwefelalkali. Man färbt solche Wolle in Halbwollgeweben z. B. in einer Flotte, die für 50 T. Ware 6 T. Cachou de Laval, 10 T. Na_2S, 4 T. Soda auf 800 T. H_2O enthält, 1 Stunde bei 90°. Vorteilhaft ist es, die Wolle vor oder nach der Formaldehydbehandlung zu chloren, da sie dann die Schwefelfarbstoffe viel leichter aufnimmt.

D. 146 845
Zus. 144 485

Erloschen.

604. *A. Kann, Passaic, Newyork* (Seite 333). 1901.
Die Formaldehydwirkung wird durch Anwesenheit von Alkali unterstützt. Man kocht z. B. das wollehaltige Material 1 Stunde mit $^1/_2$ proz. Formaldehydlösung, dann weiter bis zu 6 Stunden in einem Sodabade (10 g pro Liter). Alkali und Formaldehyd können auch zusammen verwendet werden.

Anmeldung C. 14 972 und *C. 15 012*
E. 25 971/06
A. 904 752

Vergl. E. 13 132/07, *Bayer* behandelt die Wolle durch kombinierte Verwend. von Formaldehyd und Bichromat vor.

605. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 333). 1907.
Halbwollgewebe werden mit Formaldehyd oder Tannin oder mit beiden zusammen vorbehandelt, dann kalt oder lauwarm kurze Zeit mit Schwefelfarbstoffen gefärbt. Vorteilhaft wird Glukose zugesetzt. Das 1 Stunde mit 5 bis 10% (vom Warengew.) Formaldehydlösung kochend vorbehandelte Gewebe wird in kurzer Passage bei 20 bis 30° gefärbt. (Wolle allein wird vorteilhaft zuerst mit 5 bis 10% Tannin und folgend in einem frischen Formaldehydbade [5%] vorbehandelt). Ansatz: 20 bis 30 Immedialschwarz + 20 bis 30 Na_2S + 40 bis 60 Glukose + 2 Soda + 2 Rotöl + 10 Glaubersalz + 1000 H_2O.

D. 173 685 F. 363 028 Vgl. D. R. P. 232 696 Zusatz von Salzen organischer Säuren, um bess. Aufziehen hervorzurufen. E. 24 697/01 E. 6 499/02	606. *Bayer, Elberfeld* (Seite 330). 1905. Salze reduzierend wirkender organischer Säuren, wie Milch-, Ameisensäure usw. heben die zerstörende Wirkung des Schwefelnatriums auf und erhöhen die Affinität der Fasern zu den Schwefelfarbstoffen. Man färbt Halbwolle 1 Stunde bei 60°, Halbseide bei 90°. Beide Fasergattungen werden gleichmäßig stark angefärbt. Vgl. F. P. 359 093 (*Vidal u. Junius*), nach dessen Angaben die Alkalität der Flotte durch Zusatz von Essigsäure oder Bicarbonat abgestumpft wird.
D. 187 787 F. 375 056 Erloschen.	607. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 334). 1906. Woll- oder Halbwollgewebe können in schwach saurem oder neutralem Bade mit Schwefelfarbstoffen gefärbt werden, indem man die Ware in einer Suspension der Leukoverbindung, z. B. von Immedial-Catechu (erhalten aus 10 Farbstoff + 10 Glukose + 4 NaOH[40° Bé] gefällt mit Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion) gut durchwalkt.
F. 379 960	608. *M. Sestier en France (Rhône)* (Seite 334). 1906. Die animalischen Fasern werden mit Metalloxyden oder -superoxyden, z. B. Chromat, Permanganat, Mangansuperoxyd usw. vorbehandelt und gefärbt in einem Bade, das z. B. 20 Immedialschwarz + 40 Na_2S + 50 Glukose + 20 NaCl + 5 bis 10 Soda enthält. Man färbt 1 Stunde bei 60 bis 70°. Die Imprägnierungssalze wirken auf die Leukoverbindung oxydierend.
D. 210 883 Anm. G. 24 943, S. 473, Nr. 594 Erloschen.	609. *Farb. Mühlheim, vorm. Leonhardt* (S. 331 u. 333, vgl. Nr. 594). 1908. Diastafor, das bei niederen Temperaturen die animalischen Fasern vor dem Mitanfärben schützt, gestattet durch seine, den zerstörenden Einfluß des Schwefelnatriums hemmende Wirkung das Mitanfärben der Seidenfaser. Gefärbt wird zur Erzielung seitengleicher Färbungen schwarz bei 80 bis 90°, bunt bei 50 bis 60°. Ansatz: z. B. 10 Pyrolblau R konz. + 2 Soda + 20 Na_2S + 50 Diastafor + 20 Glaubersalz (g pro Liter Flotte).
D. 199 167 E. 8 631/07 F. 386 501 A. 907 937 A. 549 036 A. 549 082 D. 88 392 D. 91 720	610. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (Seite 333, vgl. Nr. 597). 1907. Animalische Fasern werden mit gefärbt, wenn man der Flotte so viel Bisulfit zufügt, daß die schädigende Wirkung des Na_2S aufgehoben wird, ohne daß Fällung stattfindet (Phenolphthaleinprobe) (vgl. D. R. P. 224 017, Seite 473). Je nach der Färbetemperatur gehen die Schwefelfarbstoffe mehr auf die Baumwolle oder mehr auf die Wolle. Man färbt 1 Stunde bei 80°.
D. 221 887 Zus. 199 167	611. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1907. Anwendung des Hauptpatent-Verfahrens auf Seide und Halbseide.
Anmeldung F. 22 955 Zus. 199 167 Zurückgezogen.	612. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1907. Anwendung des Verfahrens des Hauptpatentes auf Leder, Felle, Papier usw.

10. Leder, Papier und Stroh.

D. 157 467 Erloschen.	613. *W. Epstein, Frankfurt und E. Rosental, Berlin* (Seite 336). 1902. Färben von Chromleder durch kaltes Auftragen von 500 ccm einer 1 proz. Farbstofflösung (Schwefelfarbstoff Nr. 163, D. R. P. 139 989) pro Stück chromgares Kalbsfell. Die Farbe wird sofort absorbiert, das Fell wird durch Ausrecken mit dem Schlicker von der farblosen Mutterlauge befreit und mit 100 ccm einer Lösung von 20 T. p-Phenylenblau und 15 T. Essigsäure pro Liter überbürstet.

D. 159 691 E. 24 697/01 F. 322 605 u. Zus. D. 161 190 Erloschen.	614. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 336). 1902. Den schwefelnatriumhaltigen Farbstoffbädern wird zum Schutze der Ledersubstanz Glykose oder Tannin zugesetzt, z. B. wird schwedisch Glacée auf der Tafel bis zur intensiven Schwärze gebürstet mit 50 Immedialschwarz V extra + 20 Na_2S + 15 Tannin + 20 Türkischrotöl pro Liter Wasser. Ähnliche Verfahren führt das Patent auch für Sämisch- und Chromkalbleder an. Man kann auch im Walkfaß arbeiten. Die gefärbten Leder werden nachträglich mit Metallsalzen nachbehandelt und schließlich aviviert.
D. 161 774 Zus. 159 691 E. 7 954/03 F. 322 605 Zus. Erloschen.	615. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 336). 1903. Statt Tannin wie im Hauptpatent verwendet man andere Körper mit gerbenden Eigenschaften (Extrakte der Eichen-, Fichten-, Mimosenrinde, Quebracho, Gambir usw.) als Zusatz zur Flotte beim Färben mit Schwefelfarbstoffen.
D. 161 775 Zus. 159 691 Erloschen.	616. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 336). 1903. Statt Glykose (wie im Hauptpatent) verwendet man andere Aldehyde der Fettreihe, in erster Linie Formaldehyd zum Schutze der Ledersubstanz in den Na_2S-haltigen Flotten (siehe nächstes Pat.).
D. 158 136 E. 23 563/03 R. 13 364/08	617. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 336). 1903. Färben von Leder mit Schwefelfarbstoffen nach Vorbehandlung des gegerbten Leders in einer Operation oder getrennt zunächst in einer soda- oder boraxhaltigen alkalischen Walke, dann (pro 100 kg Leder) mit 1 bis 1,5 kg Formaldehyd (40%). Nach 1 Stunde wird gewaschen, geschmiert und durch Bürsten auf der Narbe gefärbt. Das Verfahren hat nichts mit der Formaldehydledergerbung zu tun.
D. 162 278 Erloschen.	618. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 337). 1904. Färben und Schmieren von Leder in einer Operation durch Behandlung im Walkfaß mit einem Gemenge von Schwefelfarbstoff, Schutzsubstanz (Formaldehyd usw.) und Fettemulsion; z. B. für 100 T. entsäuertes Leder werden vermischt: 1,5 Klauenöl + 1,5 Tran + 3 Seife + 0,5 Eigelb + 0,3 Soda calc. in 100 H_2O gelöst + 1,0 (40 proz.) Formaldehydlösung + 0,8 Immedialdirektblau B + 1,0 Na_2S in 20 bis 25 H_2O. Nach 30 bis 40 Minuten ist das Färben und Schmieren beendet. Zum Überfärben bürstet man eine Lösung von 50 Immedialschwarz V extra + 25 Na_2S + 10 Formaldehyd + 10 Rotöl pro Liter Flotte auf.
D. 163 621 D. 146 797 Erloschen.	619. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 337). 1904. Statt Formaldehyd wird Hyraldit (Seite 196) als Schutz für die Ledersubstanz verwendet; z. B. 450 Immedialschwarz V extra + 200 bis 300 Hyraldit A in 10 l H_2O heiß gelöst, werden bei 30 bis 50° je nach der Gerbung aufgebürstet. Die dunkelgrüne Lösung wird in wenigen Minuten schwarz. Im Walkfaß rechnet man 0,25 bis 0,35% Hyraldit vom Ledergewicht.
D. 186 689 E. 20 119/06	620. *C. Schwalbe, Darmstadt.* 1905. Licht- und wasserecht gefärbtes Papier wird nach diesem Verfahren durch Färben der Bahn mit einer Schwefelfarbstoff und Schwefelnatrium enthaltenden Flotte erhalten. Man leitet die Bahn durch den Farbtrog, der die 1 bis 4 proz. Lösung des Farbstoffes enthält, quetscht ab und wäscht. Die Festigkeit wird nicht vermindert und aufgedruckte Metalle werden nicht geschwärzt.

D. 200 687 E. 10 729/07 Erloschen.	621. *F. Bayer, Elberfeld.* 1907. Färben von Papier im Holländer mit Schwefelfarbstoffen unter Einleiten von Luft, wodurch das Na_2S zu Thiosulfat oxydiert wird. Die Färbungen sind intensiver, die Abwässer Na_2S-frei.
D. 153 191 E. 20 324/03 F. 339 039 Erloschen.	622. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 339). 1903. Erzeugung von zweifarbigen Effekten auf Stroh durch Färben mit Schwefelfarbstoffen in kalter Flotte. Die Schwefelfarbstoff-Färbungen sind echter als jene der basischen Farbstoffe, die zum Färben von Stroh zumeist verwendet werden.

III. Patente über Verwendung der Schwefelfarbstoffe im Baumwolldruck.

1. Verfahren zum direkten Druck (Schutz der Kupferwalzen).

Anmeldung A. 7086 E. 11 042/00 F. 301 419 A. 665 737 Versagt 1901.	623. *Aktiengesellschaft Berlin* (Seite 350). 1900. Drucken und Färben mit einer aus Schwefelfarbstoff, Alkali und Glukose bestehenden Farbflüssigkeit bzw. Druckpaste. Drucken mit Echtschwarzfarbstoffen bei Gegenwart von Alkali mit oder ohne Traubenzucker: Nr. 662.
E. 19 670/00 F. 305 009	624. *Bayer, Elberfeld* (Seite 350). 1900. Eine die Druckwalzen nicht angreifende Paste wird erhalten durch Reduktion des Schwefelfarbstoffes; z. B. 15 Katigenschwarz SW werden mit 10 Zinkstaub, 10 NaOH u. 20 H_2O reduziert; wenn entfärbt, wird die Paste mit 35 T. Verdickung und 2 T. Glukose verrührt und direkt zum Drucken verwendet.
Anmeldung A. 7506 F. 301 419 Versagt.	625. *Aktiengesellschaft Berlin* (Seite 350). 1900. Drucken und Färben mit einer sulfit- und glukosehaltigen Druckpaste bzw. Farbstofflösung bei Gegenwart von Soda, um das Schwefelnatrium zu vermeiden.
Anmeldung C. 9326 E. 17 193/01 E. 15 414/00 A. *Sansone*: Z. f. Farb.-I. **1901**, 119 Versagt.	626. *Clayton Co., Manchester* (Seite 350). 1900. Farbstoffe, frei von Polysulfid und beigemengtem S, z. B. Claytonschwarz, werden in Sulfitlösung mit Dextrin als Verdickungsmittel gedruckt bei Gegenwart von starker Natronlauge, ev. wenn eine Entwicklung nötig ist, auch bei Gegenwart von Metallsalzen, letztere können aber auch nach dem Dämpfen verwendet werden. Dextrin und Lauge wirken während des Dämpfprozesses als Reduktionsmittel, ähnlich wie Traubenzucker.
Anmeldung F. 15 897 E. 16 897/02 Zurückgez. 1904.	627. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (Seite 351). 1902. Zur Paralysierung des Schwefelnatriums werden der Druckpaste Xanthogenate und Thiocarbonate zugesetzt. Die Xanthogenatlösung wird erhalten durch Mischung von 76 CS_2 + 60 Alkohol + 114 NaOH von 40° Bé bis zur klaren Lösung.
Anmeldung F. 15 948 E. 16 897/02 Zurückgezogen.	628. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (siehe Seite 252). 1902. Die durch Zusatz von Sulfiten, Bisulfiten usw. von schädlichen freien Schwefelverbindungen befreiten Schwefelfarbstoffe werden mit oder ohne Reduktionsmittel aufgedruckt und gedämpft.
Nr. 531 bis 533, vgl. Nr. 530, 534, 562, 563, 597.	Die Vidalschen Patente zur Überführung von Schwefelfarbstoffen in druckfähige Form. Schon gebracht Seite 464.

D. 148 964 E. 6 499/02 F. 319 504/04 A. 747 295 Ö. 16 453/04 R. 8 816/04 Erloschen.	629. *Fabr. de prod. chim. de Thann et de Mulhouse* (Seite 350). 1901. Die Schwefelfarbstoffe werden aus ihren Lösungen mit Säure gefällt und neutral gewaschen, wodurch man sie in fein verteilter Form mit Schwefel gemischt erhält. Sie werden in diesem Zustande mit Bicarbonat ev. mit Thiosulfat angeteigt, gedruckt und gedämpft. Fügt man auch noch ein Schwermetallsalz zu (Cu, Fe, Zn als Carbonate), so wird die Nuance während des Dämpfens verändert. Die Druckpaste greift die Walzen nicht an, da sich erst während des Dämpfens Thiosulfat und Na_2S bildet; z. B. 10 T. Immedialreinblau-Teig + 50 Tragant + 30 Bicarbonat + 10 H_2O gibt ein seifenechtes dunkles Blau. Durch Verschneiden der Stammfarbe mit Verdickung resultiert ein helleres Blau. (Universalfarben.)
Anmeldung ***F. 15 747*** Zus. 148 964 Versagt 1903.	630. *Fabr. de prod. chim. de Thann et de Mulhouse* (Seite 350). 1901. Der Druckpaste des Hauptpatentes werden noch Reduktionsmittel wie Glukose, Sulfit, Natriumformiat usw. beigefügt, um das Fixieren während des Dämpfens zu beschleunigen.
Anmeldung ***W. 18 541*** F. 317 507 Ö. 13 576/03 Versagt 1904.	631. *L. Weiss, Elberfeld* (Seite 350). 1901. Der Druckpaste werden die Schwefelfarbstoffe als alkalische 20% NaOH-haltige Lösungen unter Zusatz von gefälltem Schwefel beigefügt. Die starke Lauge verändert die Baumwolle, macht sie aufnahmefähiger für Farbstoffe, ohne sie zusammenzuziehen (vgl. Anmeldung F. 20 262). Beim Dämpfen bildet sich Na_2S, das die Farbstoffe auf der Faser befestigt.
D. 184 200 E. 13 471/02 F. 322 147 2 Zus. A. 708 429 Vgl. D. R. P. 148 964	632. *Weiler ter Meer, Ürdingen a. Rh.* (Seite 350). 1902. Schwefelfarbstoffe, jedoch frei von Polysulfiden (erhalten durch Säurefällung) und fein verteilter Schwefel werden bei niederer Temperatur mit Ätz- oder kohlensauren Alkalien aufgedruckt. Das Verfahren wurde Seite 350 ausführlich beschrieben.
D. 192 593 Zus. 184 200 E. 13 471/02 F. 322 147 Zus. 2 A. 708 429	633. *Weiler ter Meer, Ürdingen a. Rh.* (Seite 350). 1902. Statt der Carbonate oder ätzenden Alkalien des Hauptpatentes lassen sich auch Silicate verwenden, auf 10 Auronalschwarz z. B. 20 Natriumsilicat und die sonstigen Zusätze.
Anmeldung ***C. 10 881*** Zus. 184 200 E. 13 471/02 F. 322 147 Zus. 1 A. 708 429 Zurückgez. 1901.	634. *Weiler ter Meer, Ürdingen a. Rh.* 1902. Der Druckpaste des Hauptpatentes wird, um die Hygroskopizität zu erhöhen, Glycerin zugesetzt (siehe Seite 348).
D. 168 598 Erloschen.	635. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 351). 1904. Statt Na_2S zum Ansatz der Druckpaste zu verwenden, nimmt man seine nach D. R. P. 164 506 hergestellte Formaldehydverbindung (Seite 193). Die Druckwalzen werden nicht angegriffen.
Anmeldung ***F. 18 748*** Versagt.	636. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (Seite 351). 1904. Druckpaste oder Klotzbad werden mit Hydrosulfitverbindungen und starken Ätzalkalien mit oder ohne Zusatz von Sulfiten oder Bisulfiten angesetzt.

D. 200 818 F. 361 742 D. 141 450	637. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 351). 1905. Der Druckpaste werden Natriumhydrosulfit und Glycerin zugesetzt, der Schwefelfarbstoff wird auf diese Weise in Lösung gehalten und die Walzen werden beim Drucken nicht geschwärzt. (Für Indigoweiß schon in ähnlicher Form angewendetes Verfahren.) Zwecks Buntätzung, um z. B. Azofarbstoffe zu ätzen, kann der Druckfarbe Hyraldit zugesetzt werden.
D. 193 349 E. 8 066/06 F. 374 642 E. 9 883/05 E. 16 897/02	638. *Weiler ter Meer, Ürdingen a. Rh.* (Seite 351). 1906. Reine Schwefelfarbstoffe werden solange mit konz. Na_2S-Lösung versetzt, bis (unter NH_3-Entwicklung und Temperatursteigerung) ein weiterer Zusatz Schwärzung eines Kupferbleches hervorrufen würde. Die so erhaltene Verbindung spaltet beim Dämpfen in Gegenwart von Alkalien Na_2S ab. Ein ev. Zusatz von S erhöht die Intensität und Echtheit der Drucke. 100 T. Auronalschwarz können z. B. 23 T. Na_2S absorbieren, ehe die Heparreaktion auftritt.
D. 216 900 E. 16 149/07 F. 385 259 E. 16 897/02	639. *Weiler ter Meer, Ürdingen a. Rh.* (Seite 351). 1906. Man löst zur Herstellung der Druckpaste den reinen Schwefelfarbstoff in Na_2S unter Ausschluß von Wasser (ev. bei Gegenwart von Äthylalkohol, Glycerin usw.) durch Erwärmen; z. B. werden 10 T. reiner Auronaldruckschwarzpaste gelöst in 10 T. Na_2S (im Krystallwasser geschmolzen), 80 T. alkalischer Verdickung hinzugefügt und gedruckt. Die Auronaldruckschwarzpaste wird aus dem Preßkuchen z. B. des Farbstoffes D. R. P. 208 377 durch Verrühren mit Na_2S in wässeriger Lösung bis zum Auftreten der Heparreaktion erhalten.
D. 217 587 Zus. 216 900 E. 16 149/07 F. 385 259 D. 168 598 D. 164 506 Österr. Wollen- u. Leinen-Ind. 1905, 1472	640. *Weiler ter Meer, Ürdingen a. Rh.* (Seite 351). 1907. Der Druckpaste (siehe Hauptpatent) wird, um die Entwicklung des Schwefelfarbstoffes beim Dämpfen zu begünstigen, Formaldehyd oder seine Bisulfitverbindung zugesetzt; z. B. verrührt man 10 T. Polysulfid- und schwefelfreie Auronaldruckschwarzpaste mit 10 T. kryst. Na_2S + 75 T. alkalischer Verdickung + 5 T. Formaldehyd (40%). Kurz dämpfen, ev. mit Metallsalzen nachbehandeln.
D. 217 237 E. 18 816/07 F. 370 505	641. *E. F. Kur, Prestwich bei Manchester* (Seite 351). 1908. Der Druckpaste werden Xanthogensäureester der Stärke (F. 370 505) (es genügt, wenn ein Teil der Stärke verestert ist) zugesetzt. Zum Druck müssen die in den Lösungen des Esters vorhandenen Nebenprodukte mit H_2O_2 zerstört werden. Das Verfahren ist auch zum Färben und Pflatschen verwendbar.
Anmeldung F. 22 803 E. 10 527/07 F. 387 327 Versagt.	642. *Meister, Luc. u. Br., Höchst.* 1907. Das Druckverfahren beruht auf der Tatsache, daß Thiosulfat allein in der Druckfarbe vorhanden, die Walzen nicht schwärzt (E. 16 897/02), wohl aber bei Gegenwart der Druckpastenzusätze: Formaldehydsulfoxylat oder Hydrosulfit; man kocht daher die Schwefelfarbstoffe z. B. 200 Thiogencyanin G mit 200 Na_2SO_3 und 250 H_2O aus, filtriert von der Thiosulfatlösung, wäscht neutral und verwendet den so gereinigten Schwefelfarbstoff direkt zur Bereitung der Druckpaste.

E. 8142/08	643. *Bayer, Elberfeld* (Seite 348). 1908. Man reduziert den Schwefelfarbstoff mit Glukose und Lauge 1 bis 2 Std. bei 55 bis 75°, läßt 24 Stunden stehen und verwendet als Verdickungsmittel eine mit NaOH vorher gekochte (veränderte) Stärke (Seite 348). Man druckt unter Glukose- und Laugenzusatz, wodurch man intensivere und schönere Drucke erhält.
E. 24978/07 A. 901 705 D. 193 349 D. 216 900	644. *Basler Chem. Industriegesellschaft.* 1907. Die Kupferwalzen werden nicht geschwärzt, wenn man in sehr konzentrierter Na_2S-Lösung druckt, z. B. 10 Pyrogencyanin L + 80 Na_2S kryst. + 80 H_2O + 30 British gum, $^1/_4$ Stunde kochen, dann drucken, 2 bis 3 Min. dämpfen.
Anmeldung F. 15506 E. 21 272/01 F. 315 230 Ö. 9 644/02 Versagt 1903.	645. *Bayer, Elberfeld* (Seite 349). 1901. Die Verwendung von vernickelten oder Nickelwalzen im Baumwolldruck mit Schwefelfarbstoffen statt der Kupfer- oder Bronzewalzen.
D. 209429 E. 23 793/07 F. 383 533	646. *Badische, Ludwigshafen.* 1907. Die für Indanthrenfarbstoffe verwendete Druckmethode: mit Zinnsalz oder Zinnoxydulkali unter Zusatz von Alkali, besonders bei Gegenwart einwertiger Alkohole zusammen mit Naphtholen zu drucken, ist auch für Schwefelfarbstoffe anwendbar. Die Drucke werden voller und laufen auch bei längerem Dämpfen nicht aus; z. B. 100 Kryogenschwarz TB + 80 Glycerin + 125 NaOH (45° Bé) + 450 alkalische Verdickung + 70 H_2O werden $^1/_4$ Stunde auf 65° erhitzt und zu 75 Zinnoxydulpaste (50%) zugesetzt, dann kalt gerührt und 100 g einer Lösung von β-Naphthol (30%) hinzugefügt.
D. 225314 D. 200 298 D. 106 958 Lehnes Färb.-Ztg **1906**, 61. Vgl. D. 223 682	647. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 358). 1908. Zur Fixierung der Schwefelfarbstoffe beim Färben und Drucken werden die Gewebe mit den Lösungen tierischer Kolloide (Leim, Albumin, Casein usw.) imprägniert oder letztere werden der Druckfarbe beigemengt. In beiden Fällen erfolgt beim folgenden Färben bzw. Drucken die Bildung unlöslicher Verbindungen von Schwefelfarbstoff und Fällungskolloid, die auf der Faser dadurch fixiert werden, daß man das Kolloid in geeigneter Weise auf der Faser befestigt. Man präpariert z. B. mit 1 T. Leim + 6 T. H_2O und druckt mit einer Farbe, die als reduzierendes Mittel Formaldehyd enthält, dämpft ca. 5 Minuten und fertigt aus. Schließlich empfiehlt sich ein warmes Bad, das 20 g Leim und 3 g Bichromat im Liter enthält. Das Verfahren ist verschieden von jenem des D. R. P. 200 298 (Behandeln von Geweben mit Kolloiden zwecks mechanischer Befestigung von Reserven) und verschieden von jenem in Lehnes Färber-Ztg. 1906, 61: Beizung mit Formaldehyd und Casein.

2. Reservageverfahren.

D. 130628 F. 311 644 Ö. 10 262/02 Ch.-Ztg. **1903**, 449 Z. f. Farb.-Ind. **1908**, 199	648. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 355). 1901. Die Gewebe werden mit Metall- vorzugsweise Zinksalzen bedruckt, die mit Schwefelfarbstoffen unlösliche Lacke geben, an diesen Stellen wird die Baumwolle nicht angefärbt. Das Verfahren ist Seite 355 beschrieben.

D. 153 146 A. 722 050 Erloschen.	649. *Badische, Ludwigshafen* (Seite 355). 1901. Es werden auch hier zur Erzielung von Weiß- und Buntreserven Metallsalze aufgedruckt, z. B. für Weißreserve: 20 Bleisulfat, Teig + 7,5 Bleizucker + 12,5 Bleinitrat + 3 Kupfervitriol + 6 Kupfernitrat (50° Bé) + 3 Alaun + 3 Leiogomme + 4 hellgebrannte Stärke + 8 Gummilösung 1 : 1 + 0,5 Talg (kg). Man trocknet, behandelt mit einer konz. Lösung von Pottasche nach und färbt auf dem Foulard mit 2 kg Immedialblau CR + 1 kg Na_2S + 0,5 kg NaOH + 2 kg NaCl (pro 100 l). Dämpfen, waschen, absäuern, trocknen. Eventuell ohne vorheriges Waschen in der Hydrosulfitküpe mit Indigo übersetzen.
Anmeldung ***F. 15 599*** F. 317 145 F. 311 644 Zurückgez. 1903.	650. *Bayer, Elberfeld* (Seite 355). 1901. Man druckt zur Erzeugung von Weißreserven Aluminium- oder Chromsalze auf. Diese Salze geben mit Na_2S nicht Sulfide, sondern Hydroxyde, die fest an den bedruckten Stellen haften; nach dem Spülen erscheinen die Stellen unter der Reserve rein weiß.
Anmeldung ***B. 48 747*** E. 3 751/08 F. 387 516 Versagt 1910.	651. *Badische, Ludwigshafen* (Seite 355). 1909. Reserven unter Schwefelfarbstoffen werden erzeugt durch Aufdrucken von Antimonverbindungen; ein Zusatz von Zinkoxyd ist vorteilhaft, z. B. 100 Antimonfluorid + 50 $(NH_4)_2SO_4$ + 50 NH_4Cl + 300 Chinaclay 1 : 1 + 500 Gummilösung (50%). Man färbt im Na_2S-Bade oder in der Küpe.
Anmeldung ***F. 16 782*** Zurückgezogen.	652. *Meister, Luc. u. Br., Höchst* (Seite 357). 1902. Reserven unter Indigo- und Schwefelfarbstoffen werden erzeugt durch Bedrucken des je nach dem Verwendungszweck mit β-Naphthol und Glukose präparierten oder nicht präparierten Gewebes mit Milchsäure. Für Buntreserven wird die Weißreserve mit basischen, Beizen- oder auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarbstoffen kombiniert.
D. 210 682	653. *Kalle, Biebrich* (Seite 357). 1906. Die Gewebe werden zur Erzeugung von Reserven mit verdickten aromatischen Nitroverbindungen bedruckt, mit Schwefelfarbstoffen überpflatscht, getrocknet und gedämpft. An den bedruckten Stellen entwickelt sich der Schwefelfarbstoff nicht. Die Nitroverbindungen müssen in Wasser und in der Verdickung leicht löslich sein. (Auch für Indigo und Thioindigo verwendbar.)
D. 223 682 Vgl. D. R. P. 225 314	654. *Cassella, Frankfurt a. M.* (Seite 357). 1908. Man druckt ein tierisches Kolloid auf die Faser auf und färbt mit Schwefelfarbstoffen. Es bilden sich unlösliche, jedoch leicht abwaschbare Verbindungen von tierischem Kolloid und Schwefelfarbstoff, so daß die unter den Drucken befindlichen Stellen weiß bleiben. Vorteilhaft ist ein Zusatz von β-Naphtholnatrium oder Nuanciersalz zur Druckfarbe, um die Fixierung des Kolloides zu verhindern; z. B. 460 g Leim + 460 g Ameisensäure (80%) + 80 g Kaolin. Man färbt auf dem Foulard.
D. 233 104	655. *Bayer, Elberfeld*, Erzeugung bunter Reserveeffekte. 1909.

3. Ätzverfahren.

Anmeldung F. 15 195 E. 16 170/01 F. 313 413 Zurückgez. 1902.	656. *Bayer, Elberfeld* (Seite 354). 1901. Man ätzt Schwefelfarbstoffärbungen mit chlorsaurer Tonerde oder Magnesia mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln.
Anmeldung F. 15 215 Zus. F. 15 195 Zurückgez. 1903.	657. *Bayer, Elberfeld* (Seite 354). 1901. Die nach dem Verfahren der ersten Anmeldung geätzten Stellen werden mit Beizenfarbstoffen gefärbt.
Anmeldung F. 15 273 Zus. F. 15 195 Zurückgez. 1903.	658. *Bayer, Elberfeld* (Seite 354). 1901. Ätzverfahren mit chlorsaurem Eisen oder Chrom. Sie erzeugen grünliche bzw. gelbliche Ätzmuster.
Anmeldung F. 15 274 Zus. 15 195 Zurückgez. 1903.	659. *Bayer, Elberfeld* (Seite 354). 1901. Die mit chlorsaurem Eisen oder Chrom geätzten Stellen werden mit Beizenfarben überfärbt.
D. 208 998 E. 25 801/07	660. *Engl. Wollwarenmanuf., Grünberg i. Schl.* 1907. Buntätzen von Drucken auf Halbwollgeweben, die mit schwer reduzierbaren Schwefel- bzw. mit leicht reduzierbaren anderen Farbstoffen gefärbt sind.

Anhang: Erzeugung von Schwefelfarbstoffärbungen auf der Faser.

D. 84 989 E. 10 996/93 F. 237 610 A. 545 336 u. 37 Erloschen.	661. *Badische, Ludwigshafen* (Seite 361, vgl. Seite 235). 1893. Erzeugung von Echtschwarzfärbungen auf der Faser durch Aufdrucken von 350 g 1,8-Dinitronaphthalin (als 20% Paste gewogen) + 240 g Na_2S + 410 g Verdickung. Bei 50° getrocknet, $^1/_4$ Stunde ohne Druck gedämpft, abgesäuert, gewaschen und geseift.
D. 85 328 E. 10 996/93 F. 237 610 — D. 84 989 D. 198 691 Erloschen.	662. *Badische, Ludwigshafen* (Seite 349). 1893. Die Farbstoffe der Echtschwarzreihe (D. R. P. 84 989) werden bei Gegenwart von Alkalien mit oder ohne Traubenzucker aufgedruckt; z. B.: 600 g 20proz. Paste des sodaunlöslichen Farbstoffes B + 120 g H_2O + 100 g Verdickung + 100 g Soda + 80 g Traubenzucker. Der sodalösliche Farbstoff C kann ohne Traubenzucker gefärbt und gedruckt werden. Die Nuancen sind je nach den Mengen grau bis schwarz und zwar: B bläulich, C grünlichschwarz.
D. 158 328 E. 7 073/02 F. 319 876 Erloschen.	663. *Aktiengesellschaft Berlin* (Seite 361 und 216). 1902. Man bedruckt oder klotzt das Gewebe mit organischen Verbindungen und Polysulfid (nicht mit Na_2S allein wie in D. R. P. 84 989). Man erhält so aus p-Aminophenol ein tiefes Schwarz, ebenso aus Dinitrooxydiphenylamin ein Schwarz mit blauer Übersicht; Dinitrophenol gibt Kohlschwarz, Nitroaminooxydiphenylamin (+ Na_2S_3 gedruckt) Tiefschwarz, das Indophenol aus p-Aminodimethylanilin + Phenol (kalt mit Na_2S_5 reduziert, kalt imprägniert) beim folgenden Dämpfen eine blaue Färbung.

Zusammenstellung der Firmen als Patentinhaber.

Die Patente der unten folgenden Firmen und einiger privater Patentnehmer sind in vorstehender tabellarischer Übersicht zusammengestellt. Die Abkürzungen sind so gewählt, daß die Firma leicht erkenntlich erscheint.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin: Akt. Ges. Berlin.
Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh.: Badische, Ludwigshafen.
Basler chemische Fabrik in Basel.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer, Elberfeld: Bayer, Elberfeld.
Leopold Cassella u. Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M.: Cassella, Frankfurt.
The Clayton Aniline Comp. Lim. in Manchester: Clayton Comp.
Carl Jäger, Anilinfarbenfabrik Düsseldorf: Jäger, Düsseldorf.
Clauss u. Rée, Anilin colours Manuf. Clayton, Manchester.
Farbenfabrik Wülfing, Dahl u. Co., Barmen: Dahl, Barmen.
John Dawson u. Co. Lim. in Kirkheaton Colour Works, Huddersfield.
Farbwerke vorm. L. Durand, Huguénin u. Co., Basel.
Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse (Elsaß).
Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Rud. Geigy u. Co., Basel: Geigy, Basel.
Red Holliday u. Sons Lim. in Huddersfield: Holliday.
Hudson River Aniline and Colour Works Albany, N. Y.
Gesellschaft für chemische Industrie Basel: Basler Chem. Industriegesellschaft.
Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.: Kalle, Biebrich.
Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co., Anilinfarben- und Chem. Fabrik in Mühlheim b. Frankfurt a. M.
Lepetit, Dollfuss u. Gansser in Susa, Italien.
Levinstein, Lim. Vale Works Blackley near Manchester.
Leeds Manufacturing Comp., Brooklyn.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.
Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes: Soc. anon. in Lyon (Cassella).
Société chimique des Usines du Rhône, anciennement Gilliard, P. Monnet u. Cartier.
Chemikalienwerk Griesheim, G. m. b. H., früher Farbwerk Griesheim a. M. (Noetzel, Istel u. Comp. u. Marx u. Müller).
K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M. (Oehlerwerk Griesheim).
Société anonyme des mat. colorantes et prod. chim. de St. Denis.
Roberts, Dale u. Comp. in Manchester u. Warrington.
Schöllkopf, Hartford u. Hanna Co., Buffalo, N. Y.
Chemische Fabriken vorm. Weiler ter Meer, Urdingen a. Rh.
Chemische Fabrik vorm. Sandoz u. Co. in Basel: Sandoz.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Griesheim a. M.
Société française de Couleurs d'Aniline de Pantin.
The United Alkali Compagny Lim. (H. C. Cosway), Liverpool.
Fernhill Chemical Works, Bury (A. Ashworth & J. Bürger).
The Point Loma Chemical Comp. Point Loma Californien (E. T. Bundsmann).

C. Patentnummern.

(Deutsche und die zugehörigen ausländischen Patente.)

a) Zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen.

D. R. P.	E. P.	F. P.	A. P.	Ö. u. R. P.	Seite	Nr.
48 802	14 646/87	193 647			386	125
49 966					386	125
82 748	3 414/95	239 714	561 276	Ö. 45/4680	368	17
84 632	19 880/93	206 405		R. 3241/00	366	7
84 989	10 996/93	237 610	545 336 545 337		386	126
85 330	23 578/93	236 405	532 484 532 503	Ö. 11 631 R. 110/97	366	8
88 847	22 603/94	243 142	546 576		386	127
90 369	9 443/94	236 405	532 484 532 503		365	1
91 508	15 242/95	249 511	597 983		395	168
91 719		236 405	532 484		388	135
95 484	14 918/97	249 511	597 983		395	169
95 918	17 738/95	253 213	611 610		390	144
97 285					453	459
97 541	17 738/95	253 213	611 610		390	145
98 437	16 449/96	231 188 u. Zus.	618 152	Ö. 17 384 R. 1 426/98	376	69
98 439					389	140
99 039	13 093/96	231 188 289 244 u. 3 Zus.	601 363	Ö. 47/5174	442	402
101 541	22 417/95	253 216			388	136
101 577		255 473			366	6
101 862	13 167/98			Ö. 48/4903	399	188
102 069	13 797/98	272 600	630 952		451	450
102 530	20 126/97	270 135	626 897		371	34
102 821					412	257
102 897	22 417/95		603 755		368	20
103 301	5690 u. 91/97	264 510			64	—
103 302		279 332	622 299	R. 2979/00	461	504
103 646	24 938/97	271 388			367	12
103 861	25 234/97	271 909	610 541	Ö. 3224/97 R. 2637/99	396	172
103 987	9 338/98	277 530	632 170		454	468
104 283	25 234/97	271 909 Zus.			400	192
105 058				Ö. 48/4903	399	189
105 390	20 126/97	270 135	626 897		371	35
105 632					398	182
106 030	21 832/98				365	2
106 039					413	258

D. R. P.	E. P.	F. P.	A. P.	Ö. u. R. P.	Seite	Nr.
107 061	11 656/99	289 594	640 559		407	233
107 236	18 489/96	258 978		R. 1533/99	366	9
107 521	11 656/99	289 594	640 559		408	234
107 729	18 489/96	258 978	594 105	R. 1533/99	368	18
107 971					400	191
107 996	5 325/99	283 559 u. Zus.	628 607	R. 3829/00	407	228
108 496	6 913/97	264 900	s. 601 364 u. 65 608 354 u. 55	R. 2214/99	452	457
108 872	5 581/99	286 813	725 332	R. 4274/00	408	237
109 150	9 413/99	288 514			407	231
109 352	24 538/98	283 414 u. Zus.	657 769		406	226
109 353	8 398/99	288 135			399	187
109 586					458	486
110 360	9 514/99	288 545			400	195
110 881	7 348/99	287 722			382	104
111 385	13 093/96	231 188 (4 Zus.)	594 106 594 107	R. 6031/01	442	401
111 789	13 905/99	290 254			405	219
111 892	25 288/99	294 491	650 293		411	251
111 950					458	487
112 182		292 621			401	197
112 298	20 232/99	293 138	648 753 bis 648 755		409	243
112 299					458	488
112 399		299 510			408	235
112 484	25 754/99	295 593	660 058		456	479
113 195	17 018/97	269 233 u. Zus.	614 538		390	146
113 332		269 233 u. Zus.			391	147
113 333		269 233 u. Zus.			388	137
113 334		269 234	611 611		389	138
113 335	4 818/99	287 682			391	148
113 337	20 848/99	293 910	650 292		405	217
113 418		292 793 Zus.	639 806		398	180
113 515	2 531/00	296 988	651 077		402	203
113 516	18 105/99	283 414 Zus.	671 908		407	229
113 795	20 942/99	292 793	644 959		401	200
113 893	18 409/99	292 400	646 873		460	500
113 945					382	105
114 265	5 325/99	283 559 Zus.			406	227
114 266	16 295/99	291 720	649 218		455	473
114 267	18 954/99	292 757			456	475
114 268		289 881			453	462
114 269	7 261/00	299 510	660 770		407	232
114 270	5 040/00	293 138 Zus.	650 326		410	244
114 529					383	107
114 802	14 132/97	267 408		R. 3149/00	442	403
115 003	5 916/98	264 900		R. 2858/99	453	458
115 337					461	505
115 743	16 295/99	291 720			455	477
116 172	5 040/00	293 138 Zus.	650 327		408	239
116 337		289 244		R. 5906/01	414	262
116 338					444	410

D. R. P.	E. P.	F. P.	A. P.	Ö. u. R. P.	Seite	Nr.
116 339		298 201			408	238
116 354		288 475 bis 288 477		R. 4267/00 Ö. 1326/00	377	73
116 417	16 295/99				456	476
116 418					403	211
116 655	18 737/98 24 383/98	283 188	673 388		391	149
116 677	12 517/00	302 007	658 055		409	240
116 791	7 332/00	299 755			382	102
117 066	8 532/99	288 560	653 670		400	190
117 073	10 293/00	300 970			458	489
117 188					387	128
117 189					387	129
117 348	10 293/00	300 970			458	490
117 819	8 873/00	300 420	674 137		387	130
117 820	23 657/99	294 324			404	213
117 921	10 843/00	301 240			378	76
118 079	23 657/99	294 324			404	212
118 390			661 907		412	255
118 440	21 496/99	283 414 Zus.			407	230
118 701	18 900/99	290 714		R. 8033/03	461	506
118 702	21 496/99	283 414			408	236
119 248	16 295/99 18 954/99	292 757	651 122		456	477
120 175	1 007/00	295 712			459	497
120 467	1 150/00	292 400 Zus.			460	501
120 560	21 832/98	288 465	641 587 bis 641 589		425	323
120 561	7 333/00	299 532			430	344
120 833	18 827/00	304 785			450	445
120 899	392/01	303 791			455	471
121 052					367	11
121 122	18 826/00	304 784			382	99
121 156		305 968			404	214
121 462	19 667/00	305 031			402	204
121 463		305 967			373	48
121 687					392	156
122 047	4 818/99	287 682	656 631		391	150
122 605	16 998/00	306 569	735 775		411	248
122 606	22 989/00	306 569			411	249
122 826	6 559/00	286 571			443	407
122 827	6 559/00	286 571	645 738		443	408
122 850	6 559/00	286 571 Zus.			444	409
123 569		306 989			365	4
123 612					441	399
123 694	5 880/01	309 322	701 051		383	110
123 922	18 533/00	304 369	675 585		392	152
124 872	10 775/99	289 128		R. 4266/00	370	33
125 135	3 576/99	286 003			442	404
125 136					459	494
125 582	3 576/99	286 003	648 597		443	405
125 583		304 981 Zus.			455	469

D. R. P.	E. P.	F. P.	A. P.	Ö. u. R. P.	Seite	Nr.
125 584					399	186
125 585					441	400
125 586	1 644/01	306 655 u. Zus.	688 885		436	372
125 587	1 644/01	306 655 u. Zus.			436	373
125 588	4 568/01	308 735			457	483
125 667	19 271/00	304 981	674 137		387	131
125 699			681 689		393	158
126 165			681 689		393	160
126 175	14 836/00	303 107	701 435		431	346
126 964	1 644/01	306 655	688 885		436	374
126 965	6 545/01		687 072		371	38
127 090	19 271/00	304 981			455	472
127 312					377	74
127 440	5 039/99		641 953 641 954		426	328
127 441	6 546/01	293 138 Zus.	688 646		410	245
127 466					384	113
127 676	10 728/01	311 190	690 271		412	256
127 834	12 076/99	289 128 Zus.		R. 4266/00	381	93
127 835	1 151/00	299 721	655 659	Ö. 7974/02	377	72
127 856	21 832/98		641 953 u. 54 641 587 bis 89		426	325
128 087	16 592/01	313 737			410	247
128 088	14 669/01	312 573			366	5
128 118	8 636/01	304 981			455	470
128 361	6 559/00	286 571	636 066		443	406
128 659	1 644/01	306 655	688 885		437	375
128 725	330/01	306 876			402	205
128 855					368	16
128 916	5 039/99		641 589 641 953 641 954		426	326
129 147					393	159
129 283					382	103
129 325	12 578/01	310 809	696 751		416	275
129 495					450	446
129 540		313 306			415	270
129 564	7 076/00	299 721 Zus.			381	97
129 684					405	220
129 738		308 829			392	153
129 885		286 813	667 689	R. 4274/00	401	196
130 440	22 460/98				426	327
131 468	999/01	292 400 Zus.	740 765		460	502
131 469		308 829			392	154
131 567	2 839/01	292 400 Zus.	708 662 740 465 763 320		460	503
131 725	25 809/01	317 063	718 342		374	57
131 874		311 429	681 689		394	161
131 999	7 349/99	287 518	665 547		423	313
132 212	5 168/01	284 387	665 547		417	281
132 424	5 385/00	298 075 u. 4 Zus.	665 726		396	173

D. R. P.	E. P.	F. P.	A. P.	Ö. u. R. P.	Seite	Nr.
133 043	2 722/02				459	498
133 481	7 919/01	309 898		Ö. 13 274/03 R. 10 495/05	416	274
133 940	6 245/99	286 813 Zus.	667 689		404	216
134 704					398	183
134 947	16 247/00	303 524 u. 3 Zus.	693 633	Ö. 13 274/03 R. 10 495/05	415	269
135 335	1 007/00	295 712 u. Zus.			370	31
135 410	26 448/01	310 809 Zus.	698 555		416	276
135 562					454	465
135 563					427	330
135 635	25 697/01	317 624			409	241
135 636	25 809/01	317 063	718 342		369	27
135 637	2 149/02	317 936			381	96
135 738	13 251/99	290 284	635 169	R. 4 891/01	448	432
136 016	26 465/01				378	77
136 618	7 849/02		712 176		393	157
137 108	25 650/01	293 138 Zus.	695 835		410	246
137 784		298 075 u. 4 Zus.			397	174
138 104	9 619/02 16 931/02	320 701 323 489			383	112
138 255	6 987/02	319 965	750 113		429	340
138 839	23 967/02	306 655 Zus.	722 630		375	62
138 858					371	36
139 099	19 332/01	314 570	695 533 695 534		403	207
139 429	16 932/02	323 490			384	115
139 430	11 771/02	321 122	712 747		374	52
139 679					403	208
139 807					371	37
139 989					394	163
140 733	7 726/01			R. 10 495/05	417	282
140 964	11 163/01				429	338
141 357	15 600/02	322 784	777 323		430	343
141 358	15 600/02	322 784	777 323		430	342
141 461	6 987/02	319 965	750 113		430	341
141 576	11 771/02	321 122 u. Zus.	712 747		374	53
141 752	17 564/01	313 947			415	271
141 970	21 879/01	315 458			448	434
142 155					373	47
143 455					375	58
143 494		311 517			401	199
143 761					454	466
144 104					368	21
144 119	11 733/01	310 713 u. Zus.	764 733 bis 764 735	Ö. 16 886/04	398	184
144 157					435	367
144 464					448	433
144 762					384	117
144 765	17 273/01	313 902			412	252
145 762	23 967/02	306 655	722 630		375	63
145 763	23 967/02	306 655	722 630		376	64

D. R. P.	E. P.	F. P.	A. P.	Ö. u. R. P.	Seite	Nr.
145 909					368	19
146 064	4 340/03		729 874		369	25
146 914	16 932/02	329 481			384	116
146 915					454	467
146 916	3 480/03	329 481	738 027		372	40
146 917	23 967/02	306 655 Zus.	722 630		437	379
147 403	15 515/03	329 481	738 027		372	43
147 635	19 267/01	310 713 Zus.	764 734		399	185
147 729	3 480/03	329 481	738 027		372	41
147 862	21 879/01	315 458			448	435
147 945	1 864/03	328 768	756 571		456	478
147 990					433	355
148 024					367	10
148 280	17 273/01				412	253
148 341					403	209
148 342					403	210
149 637	23 437/02	325 639	736 380		413	260
150 546		328 063			415	272
150 553	16 823/02	323 202	723 154		421	304
150 834	26 379/03	337 278			441	398
150 915	3 480/03	329 481	738 027		372	44
151 768					389	139
152 027	21 800/03	339 096			385	120
152 373	19 973/03	335 383	796 443		435	368
152 595	11 898/02	321 183	714 542		374	51
152 689	24 930/03	339 156	779 860		420	299
152 717					373	45
153 130	6 552/04		763 193		422	305
153 361	4 024/01 19 440/01	328 063	755 428		427	331
153 518					384	118
153 916			760 110		385	123
153 994	22 824/02				422	306
154 108	15 515/03	329 481	738 027		372	42
156 177					376	65
156 478					418	287
157 103					376	66
157 540		315 648	723 448		382	101
157 862	5 449/05		796 514		373	46
158 662					375	59
158 927					380	88
159 097	7 725/04	341 798	782 905		438	380
159 725	26 477/04	348 900			381	94
160 041					384	119
160 109	25 506/04		785 675		451	448
160 395					445	414
160 790			796 443		436	369
160 816					436	370
161 462	7 363/04	337 329 u. Zus.			411	250
161 515	23 763/03				372	39
161 516					444	413
161 665	22 823/02	328 122	728 623		420	298

D. R. P.	E. P.	F. P.	A. P.	Ö. u. R. P.	Seite	Nr.
162 156	11 863/04	343 377 350 083	776 885		425	320
162 227					451	447
163 001					374	56
163 143	21 945/03	339 103			374	55
165 007					436	371
166 680	26 361/04	350 352			384	114
166 864	21 945/03	339 103	773 346		385	121
166 865	10 101/05	354 307			369	22
166 981	10 101/05	354 307			369	23
167 012	15 763/05	357 600	820 501		428	335
167 429	13 950/05	355 783	801 598		446	421
167 769		359 674			412	254
167 820	27 091/04	360 780	813 643	Ö. 27 424/06	440	392
168 516	16 269/04	350 086	778 713		434	362
169 856	644/05	349 873			457	484
170 132					445	420
170 475	19 186/05	357 986			437	376
170 476		358 017			438	381
171 118					369	24
171 177		361 608	818 980		432	351
171 871	27 292/04	361 502			385	122
172 016	23 188/03	337 316			450	444
172 079	6 198/06		841 877		421	302
174 331					433	357
175 829					404	215
177 493					435	363
177 709					432	352
178 088	3 083/05	351 451	790 167		422	308
178 089	3 083/05	351 451	790 167		421	300
178 940	15 763/05	357 600			428	336
178 982		360 437			435	366
179 021					432	353
179 225	15 763/05	357 600			428	337
179 839	17 540/05	357 587	821 378		424	314
179 884			710 766		414	265
179 960	14 543/05	361 608	818 980		435	364
179 961					435	365
180 162	4 097/06	372 137	892 455		453	460
181 125	2 797/06	372 277	829 740		433	356
181 327					434	358
181 987	22 734/01	315 669 Zus.			424	317
186 860	26 379/03	337 278			380	87
187 823	23 864/06		843 156		424	319
187 868		360 437			434	359
189 943	4 159/05	373 892	852 158		454	464
190 695	9 011/07	386 847			389	142
191 863	4 653/02	318 577			419	289
192 530	7 148/07	385 673	864 644		417	280
194 094		381 386			390	143
194 198	14 746/07	379 416			398	181
194 199					400	194

D. R. P.	E. P.	F. P.	A. P.	Ö. u. R. P.	Seite	Nr.
196 753	3 279/07	384 344 u. Zus.	904 809		437	377
197 083	7 148/07	385 673	864 644		421	301
197 165	21 926/06	371 119	901 970		380	89
198 026	3 279/07	384 344 Zus.			437	378
198 049	22 967/07	393 187			389	141
199 963	58/02	317 219	709 151		419	291
199 979	4 848/08	388 354	889 936		449	440
201 834	5 485/08	388 539	895 637		439	388
201 835	5 485/08	388 539	895 637		439	389
201 836	5 485/08				439	390
202 639	4 848/08	388 354			449	441
204 772	10 387/08	390 157			395	170
205 216					394	165
205 391					421	303
205 882		371 119			380	90
206 536					395	171
207 096		387 120			434	361
208 109	19 548/07	382 412	866 939		432	349
208 377	27 213/06	372 104			379	83
208 560	20 802/08	394 832	958 460		440	395
208 805	5 485/08	388 539	896 916		440	391
209 039	20 802/08	394 832	958 460		441	396
215 547	8 677/09	411 360	934 303		438	384
215 548	8 677/09	411 360	934 302 u. 303		438	385
218 371		400 022	919 572 931 598		422	309
218 517	25 080/07	381 608	904 224		379	84
220 064					440	393
220 065					440	394
220 628					453	463
221 215		413 755			423	310
221 493	24 703/09	419 665			439	386
222 406		406 225			414	267
222 418					433	354
223 980	2 627/10	414 062	960 652		394	166
229 154	24 703/09	419 665			439	387
232 713					395	167
234 638					453	461
234 858	1729/11				395	168
240 522					462	513

b) Patente über Reinigung der Schwefelfarbstoffe und c) ihre Anwendung in der Färberei und Druckerei.

D. R. P.	E. P.	F. P.	A. P.	Ö. u. R. P.	Seite	Nr.
84 989	10 996/93	237 610	545 336 545 337		482	661
85 328	10 996/93	237 610			482	662
88 392	3 612/95	244 585	549 036 549 082		464	531
88 847	22 603/99	243 142	546 576		465	535

D. R. P.	E. P.	F. P.	A. P.	Ö. u. R. P.	Seite	Nr.
91 720	3 414/95	239 714	549 036 561 276		465	532
94 501					465	533
99 337	5 573/97				471	582
107 222	18 690/99	288 943	647 493	Ö. 1 471/99	470	571
109 456	7 023/99 13 978/99	287 678	642 256		463	516
110 367	12 635/98	278 744	625 717		468	559
112 799		287 461			469	570
117 732		299 373			466	541
118 087	4 069/99	286 287	678 884		468	556
120 685		288 513			472	586
122 456	8 153/98	276 612	647 493	Ö. 1 471/98 R. 4 793/01	466	540
124 507		305 648			470	577
127 465	1 977/00	296 855	660 069	Ö. 8 973/02	470	572
129 281		302 338			466	542
129 477		301 081			469	568
130 628		311 644		Ö. 10 262/02	480	648
130 848		311 950			474	601
130 849	23 695/02	315 723	724 631		466	544
131 757					463	522
131 758	21 898/00	305 800	688 999	Ö. 6 667	464	523
131 961					470	574
134 176	21 898/00	305 800	688 999	Ö. 6 667	464	525
134 177	21 898/00	305 800 Zus.	688 999		464	526
134 399	1 285/01	307 255			467	555
134 962			688 999	Ö. 6 667	464	524
135 952	20 741/01	303 524 Zus.		R. 10 495/05	463	518
136 188	21 310/00	305 494	693 632 siehe auch 693 633	R. 10 495/05	463	519
137 784		298 075 Zus.			397	174
138 621	14 581/02	322 740			472	588
139 099	19 332/01	314 570	695 533 695 534		463	520
140 541		321 652			468	562
140 610	15 708/01	313 052	764 735		465	537
140 792					463	521
140 963	9 968/02	298 075			463	517
141 371		321 652 Zus.			468	563
144 485					474	603
145 877	3 479/03	329 422			472	589
146 797	24 455/99	295 589 301 740	680 472		472	584
146 845					474	604
148 964	6 499/02	319 504	747 295	Ö. 16 453/04 R. 8 816/04	478	629
150 765					471	578
153 146			722 050		481	649
153 191	20 324/03	339 039			477	622
157 467				R. 13 364/08	475	613
158 136	23 563/03				476	617

D. R. P.	E. P.	F. P.	A. P.	Ö. u. R. P.	Seite	Nr.
158 328	7 073/02	319 876			482	663
159 691	24 697/01	322 605 u. Zus.			476	614
161 190		316 243			474	602
161 774	7 954/03	322 605 Zus.			476	615
161 775	7 954/03	322 605 Zus.			476	616
162 278					476	618
163 621					476	619
168 598					478	635
173 685		363 028			475	606
175 077					469	569
184 200	13 471/02	322 147 u. 2 Zus.	708 429		478	632
185 688					468	560
186 689	20 119/06				476	620
187 787		375 056			475	607
188 699					473	590
189 818					473	591
192 593	13 471/02	322 147 Zus. 2	708 429		478	633
193 349	8 066/06	374 642			479	638
193 798	3 609/07	374 677			473	595
197 892	15 206/06	367 921 u. Zus.	873 636		466	547
198 691	7 273/06	373 033			465	536
199 167	8 631/07	386 501	907 937		475	610
200 391	12 219/07	379 584			472	585
200 687	10 729/07				477	621
200 818		361 742			479	637
203 427	22 549/08				473	593
204 442					469	565
207 373					471	581
208 998	25 801/07				482	660
209 429	23 793/07	383 533			480	646
209 850	2 290/09	398 685	953 008		465	534
210 682					481	653
210 883					475	609
211 837	17 352/09	401 944	960 919		464	528
212 951					473	596
213 455	23 083/06	367 921 Zus.	873 277		467	548
213 582	17 267/08	401 589			470	576
214 038					469	566
216 900	16 149/07	385 259			479	639
217 237	18 816/07				479	641
217 587	16 149/07	385 259			479	640
220 169					467	550
221 887		386 501			475	611
222 678					474	599
223 682					481	654
224 004					473	598
224 017		386 501			473	597
225 314					480	647
232 696					475	606
233 104					481	655

Verzeichnis der versagten oder zurückgezogenen deutschen Patentanmeldungen mit den zugehörigen ausländischen Patenten.

* beziehen sich auf Reinigung, Färberei und Druckerei.

	E. P.	F. P.	A. P.	Seite	Nr.
A. 6 120	12 763/99	284 170	628 608 u. 609	401	198
6 499	13 251/99	290 284 u. Zus.	635 168 u. 169	446	422
6 533	7 050/00	306 178	635 168	446	424
6 685	19 618/99	292 956	647 847	446	426
6 688	19 617/99	292 954	647 846	447	429
6 808	19 618/99		647 846	447	428
6 872		299 531		431	345
7 086 *	11 042/00	301 419	665 737	477	623
7 506 *		301 419		477	625
8 471	22 385/01 22 734/01	315 669 u. Zus.	736 403	425	321
8 979 *				470	575
9 948	11 003/03	332 104	741 030	424	318
10 154 *	6 217/04	341 246	772 931	471	579
14 673		387 238		434	360
14 895 *				465	539
B. 28 701	4 024/01	308 557	679 199	427	333
29 054	11 624/01	311 438		402	201
29 055	18 897/01	313 773	692 174	397	176
29 580	11 624/01			402	202
30 050	4 024/01	308 557		428	334
32 278		328 063	755 428	416	278
34 869				438	382
48 747 *	3 751/08	387 516		481	651
C. 8 528	18 658/99		641 953	427	329
8 999 *		301 740		474	600
9 301 *	15 413/00		681 117	467	552
9 326 *	17 193/01 15 414/00			477	626
9 561 *	2 927/01	308 238	693 653	467	551
10 095	16 876/01	313 586	698 220	370	30
10 475	7 822/02	320 369		397	177
10 881 *	13 471/02	322 147 Zus. 1	708 429	478	634
14 972	25 971/06		904 752	474	605
15 012	25 971/06		904 752	474	605
D. 8 170			611 112	387	133
9 682				381	95
11 107 *		305 168 u. Zus.		472	587
11 485				457	481
11 728				457	482
E. 7 865		311 429		394	164
F. 8 283	11 276/95	246 760 u. 247 936		387	132
9 705	17 738/95	253 213		369	26

	E. P.	F. P.	A. P.	Seite	Nr.
F. 11 485	9 887/99	288 776		418	284
12 163				369	28
12 502				380	91
13 405	14 081/01	304 884	710 766	414	263
13 877*	6 429/01	309 281		467	553
13 995				416	277
15 195*	16 170/01	313 413		482	656
15 215*	16 170/01	313 413		482	657
15 273*		313 413		482	658
15 274*		313 413		482	659
15 506*	21 272/01	315 230		480	645
15 530*				466	546
15 599*		317 145		481	650
15 747*	6 499/02	319 504	747 295	478	630
15 897*	16 897/02			477	627
15 948*	16 897/02			477	628
16 377	25 851/02	328 158		417	279
16 642			776 264	420	297
16 782*				481	652
17 125				456	480
18 748*				478	636
19 945*	9 883/05	361 481 u. Zus.	901 746	465	538
20 262*				471	583
22 803*	10 527/07	387 327		479	642
22 955*				475	612
26 042	15 625/09	404 719	935 009	383	111
G. 15 020*				464	527
15 242*				470	573
18 738*				468	561
24 943*	13 948/07			473	594
K. 20 173				397	179
22 044	22 222/01	315 648	723 448	452	456
23 049	10 187/02	321 329		375	60
24 400	26 379/03	337 278		378	78
24 649				374	54
27 148				418	288
27 209				449	442
33 660*				467	549
L. 14 963	18 756/00	306 358		451	449
15 815				399	185
P. 15 366				438	383
R. 15 988				447	431
Sch. 26 652				379	81
St. 6 281	2 195/00	296 810		378	75
T. 6 645	3 539/99 u. 2468/99	293 905		383	108
9 654				445	415
9 673				445	416

	E. P.	F. P.	A. P.	Seite	Nr.
T. 9 752				370	29
10 747				445	417
10 788				445	418
10 789				445	419
V. 6 918				461	508
7 013				461	508
W. 16 004		297 483		397	178
18 541		317 507		478	631

Bei Drucklegung des Buches waren noch nicht erteilt die deutschen Patentanmeldungen:

A. 19 131 . . . . . Seite 423
A. 20 316 . . . . . „ 425
B. 60 984 . . . . . „ 427
B. 60 985 . . . . . „ 427
B. 62 302 . . . . . „ 415
F. 28 289 . . . . . „ 424
F. 30 562 . . . . . „ 424

Verzeichnis der ausländischen Patente, denen kein D. R. P. entspricht.

I. Englische Patente.

	Seite		Seite		Seite		Seite
1873: 1 489	462	1899: 24 765	446	1902: 19 551	444	1904: 17 318	418
1880: 1 838	462	1900: 7 074	446	20 125	406	26 345	379
1895: 23 312	373	7 075	447	22 534	449	1905: 5 572	383
1896: 11 370	450	7 477	397	22 824	414	11 066	376
19 831	377	8 229	462	23 418	420	23 733	380
29 828	381	18 756	379	1903: 2 617	419	23 740	367
1897: 13 104	391	19 670	477	6 078	452	1906: 24 008	431
18 762	370	1901: 5 580	415	8 405	413	1907: 3 500	473
1898: 17 740	367	12 327	427	12 879	419	8 111	474
22 460	365	18 389	449	13 035	378	13 132	473
26 167	452	18 912	448	17 805	378	17 749	431
26 168	452	26 520	392	18 924	413	19 548	432
1899: 7 022	405	1902: 357	405	22 966	459	24 978	480
8 083	459	569	375	26 700	418	1908: 8 142	480
9 998	414	4 708	452	1904: 7 040	458	1909: 3 087	467
10 709	409	7 871	420	7 041	458	11 590	379
12 026	447	9 969	429	7 042	367		
16 135	376	12 229	420	12 270	406		
22 944	444	19 341	406	16 268	419		

II. Französische Patente.

	Seite		Seite		Seite		Seite		Seite
98 915	462	288 476	441	308 564	394	333 096	378	361 939	367
214 137	328	293 721	451	308 669	464	334797 Z.	466	361 940	380
259 509	377	299 733	472	312 596	468	336 630	406	361 982	459
262 602	381	299 756	397	316 576	448	338 761	413	361 995	469
267 343	377	299 790	446	319 790	447	343 282	402	373 871	473
267 361	390	299 791	447	325 462	469	344 274	406	374 800	418
282 064	451	300 771	462	326 088 Z.	420	349 914	296	u. Zus.	
282 065	457	300 983	375	326 113	385	350 077	419	379 960	475
283 570	452	304 884	414	328 110	414	350 096	464	383 927	452
287 342	452	305 009	477	329 432	466	359 093	475	385 087	472
287 514	405	306 672	462	332 560	419	360 825	471		

III. Amerikanische Patente.

	Seite		Seite		Seite		Seite		Seite
561 277	373	660 067	400	742 189	420	901 705	480	Österr.	
596 559	381	687 581	462	746 926	382	909 151	461	Patente	
606 193	390	702 369	449	747 643	419	909 152	461	2336/1900	462
620 428	391	706 969	446	769 059	468	909 153	461	7071	375
629 221	452	711 038	383	775 570	406	909 154	461	8515	462
639 806	409	714 687	470	778 478	424	909 155	461		
653 277	414	717 749	468	802 049	425	909 156	461	An-	
653 278	459	727 387	422	882 543	467	909 277	462	meldung	
657 768	414	731 669	459	886 532	461			A. 9836	423
658 286	388	732 090	420	897 873	462				

Verlag von Otto Spamer in Leipzig ·

In der gleichen Sammlung erschien ferner:

SULFURIEREN
ALKALISCHMELZE DER SULFOSÄUREN
ESTERIFIZIEREN

VON

Dr. H. WICHELHAUS

Geh. Reg.-Rat, Professor a. d. Universität Berlin

Mit 32 Figuren im Text und 1 Tafel. Geheftet M. 7.50, gebunden M. 8.75

Inhalt:

Sulfurierung. Darstellung des Türkischrotöls. Versäuerung der Fette. Darstellung von Sulfosäuren. Sulfurierung mit Schwefelsäure. **Alkalischmelze der Sulfosäuren. Esterifizierung.** Ester anorganischer Säuren. Ester der organischen Säuren. **Sachregister. Namenregister. Patentregister.**

Aus den Besprechungen:

Zeitschrift für angewandte Chemie: . . . *Nirgends in der Literatur wird man so viel Interessantes und Wertvolles über Sulfurieren, Alkalischmelze der Sulfosäuren und Esterifizieren zusammengestellt finden,* als in diesem Buche, das dem Praktiker der Technik und der Laboratorien ebenso empfohlen werden kann, wie dem Theoriker.

Farben-Zeitung: . . . Ohne sich in unkontrollierbare Rezepturen zu verlieren, fügt der Autor jeder Vorschrift eine wertvolle Kritik bei, wie überhaupt *die ganze Anlage des Werkes ein Schulbeispiel für die wissenschaftliche Behandlung einer technischen Materie repräsentiert.* Ausgezeichnete Tabellen und vorzüglich angeordnete Strukturformeln erhöhen den Wert dieser Monographie.

Seifensieder-Zeitung: . . . daß für die Beschreibung der Darstellung der Sulfosäuren und der so wichtig gewordenen Alkalischmelze der Sulfosäuren wohl niemand berufener war als H. Wichelhaus, aus dessen Laboratorium die ersten Arbeiten über diese Operation, die für die Entwicklung der organischen Chemie von größter Tragweite geworden sind, hervorgingen. Auf den ersten Blick sieht man, daß der Verfasser sich hier auf einem Gebiete bewegt, das er selbst gewissermaßen mit erobert hat.

Der Seifenfabrikant: . . . All diese Erwägungen und der Umfang und die Bedeutung der Sulfurierung auf den verschiedensten Gebieten ließen tatsächlich eine besondere Behandlung dieser wichtigen chemischen Arbeit geboten erscheinen. Und daß das einem Verfasser, wie Geh. Rat Wichelhaus, *in mustergültiger Weise gelungen* ist, war nicht anders zu erwarten.

Verlag von Otto Spamer in Leipzig

MISCHEN, RÜHREN, KNETEN
UND DIE DAZU VERWENDETEN MASCHINEN

VON

DR.-ING. HERMANN FISCHER

Geh. Regierungsrat und Professor

Mit 122 Figuren im Text. Geheftet M. 5.75, gebunden M. 7.—

Zeitschrift für angewandte Chemie: Verfasser ist der Aufgabe, die er sich gestellt hat, die Grundlagen dieses sonst noch wenig in der Literatur behandelten Zweiges der Technik klarzulegen, durchaus gerecht geworden, und jeder, der auf diesem Gebiete zu arbeiten hat, wird nützliche Anregung aus dem Buche entnehmen.

Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure: Die Darstellungsweise des Verfassers ist musterhaft klar, und seine Erläuterungen verwickelter Vorgänge sind überaus leicht verständlich.

Tonindustrie-Zeitung: Das Buch wird von allen, die mit mechanischer Aufbereitung zu tun haben, mit Freuden begrüßt werden, um so mehr, als bisher dieses Thema recht stiefmütterlich behandelt wurde, trotz seiner außerordentlichen Wichtigkeit. Es bringt unter Beigabe von vorzüglichen und rasch verständlichen Bildern und Zeichnungen eine ausführliche Schilderung der verschiedensten Arten der Aufbereitung aller möglichen Rohstoffe und der hierzu benötigten Maschinen, unter besonderer Berücksichtigung der örtlichen und wirtschaftlichen Verhältnisse.

ZERKLEINERUNGSVORRICHTUNGEN UND MAHLANLAGEN

VON

ZIVIL-INGENIEUR CARL NASKE

Mit 257 Figuren im Text. Geheftet M. 13.50, gebunden M. 15.—

Die chemische Industrie: . . . Das Buch von Naske, welches als Muster und Vorbild einer Monographie über ein bestimmtes technologisches Gebiet gelten kann . . . Alles in allem hat der Autor es verstanden, in einer flussigen und klaren Sprache, die alles Überflüssige ausscheidet, dem Leser in mustergültiger Weise das Gebiet der Zerkleinerungsmaschinen und Zusatzapparate zu erschließen . . . . Vor allem verdienen die bildlichen Darstellungen besonderes Lob.

Tonindustrie-Zeitung: Es muß mit Freude begrüßt werden, wenn ein so anerkannter Fachmann, wie es der Verfasser ist, sich der Mühe unterzieht, dieses große Gebiet zu beackern und die neuen Errungenschaften kritisch zu beleuchten . . . Das liebevolle und verständnisreiche Eingehen auf wichtige Einzelheiten berührt besonders angenehm . . . Überall tritt die gründliche Sachkenntnis des Verfassers zutage, der es sehr gut versteht, in knapper Form dem Leser das Wissenswerte lückenlos vorzuführen.

Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure: Bei den Beschreibungen aller Maschinen ist mit gründlicher Sachkenntnis und anerkennenswertem Verständnis der Bedürfnisse der Praxis vorgegangen, und man erkennt aus der klaren, ansprechenden Schreibweise, aus der Schilderung der Konstruktionseinzelheiten, daß der Verfasser aus dem wirklichen Betriebe geschöpft hat und auch für den praktischen Betrieb seine Ratschläge gibt . . . Das ganze Werk dürfte sowohl dem Ingenieur, der sich mit der Ausführung von Zerkleinerungsanlagen befaßt, wie auch dem Betriebsingenieur und Betriebschemiker ein treuer Berater sein.

Verlag von Otto Spamer in Leipzig

In der gleichen Sammlung liegen bereits vor:

KRAFTGAS

SEINE HERSTELLUNG UND BEURTEILUNG

VON

PROFESSOR DR. FERDINAND FISCHER

IN GÖTTINGEN

Mit 186 Figuren im Text. Geheftet M. 12.—, gebunden M. 13.50

Zeitschrift für angewandte Chemie: Eine große Fülle Stoffes ist in diesem Werke übersichtlich zusammengestellt und kritisch behandelt. Die gesamte Zeitschriftenliteratur und die deutsche Patentliteratur ist berücksichtigt und zitiert. Die vielen klaren Zeichnungen erläutern den Text in anschaulicher Weise. — Das Buch ist von berufener Hand geschrieben und bedarf keines empfehlenden Wortes; jeder, der sich mit dem wichtigen Gegenstand zu beschäftigen hat, wird es in seine Bücherei aufnehmen.

Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure: Seinem wachsamen Auge ist wohl nichts entgangen, was die Literatur über diesen Gegenstand in den letzten Jahren gebracht hat; das Bemerkenswerte hat er herausgenommen, es kritisch behandelt und durch Mitteilungen über eigene Forschungen ergänzt. Dadurch bietet das Buch eine reiche Fulle des Wissenswerten auf dem behandelten Gebiete, und wer immer sich mit dem Gegenstande beschäftigt, wird wohl kaum nach zuverlässigen Werten, die zur Beurteilung des Kraftgases durch den Chemiker und Ingenieur erforderlich sind, vergeblich suchen . . . Was beim Lesen des Buches besonders angenehm auffällt, ist die knappe, klare Ausdrucksweise, die die Benutzung ungemein erleichtert. Deshalb kann es auch vor allem dem Praktiker empfohlen werden, der zur Raterholung lange theoretische Auseinandersetzungen zu lesen nicht die Zeit hat.

Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen im Preußischen Staate: Bücher, in welchen mit Bezug auf ein Sondergebiet ein so gewaltiger Stoff an Zahlen, Versuchsergebnissen, Erklärungen verschiedener Bauarten, Arbeitsverfahren usw. steckt, dürfte die deutsche Literatur nicht viele besitzen. In einer seltenen Vollständigkeit und Vollkommenheit wird hier ein Überblick geboten über die verschiedenen Stoffe, aus denen Kraftgase gewonnen werden, über die verschiedenen Gase selbst, die dazugehörigen Gaserzeuger, sowie über die Vorgänge, die sich in den Gaserzeugern abspielen. Es dürfte wohl kaum eine Frage auf dem Gebiete der Kraftgaserzeugung geben, auf welche man in dem Buche nicht erschöpfende Auskunft erhalten könnte, wenn nicht unmittelbar, dann aber ganz bestimmt mittelbar unter Benutzung der in außerordentlich großer Zahl überall beigefügten Quellenhinweise. Eine Fülle vortrefflicher, immer nur das Wesentliche der einzelnen Bauart gebender Zeichnungen unterstützt die klare, anschauliche Darstellungsweise, die das Lesen des Buches zu einem Genusse macht, zumal der Verfasser an vielen Stellen mit offener Kritik nicht zurückhält. Für jeden, der nur irgendwie mit Kraftgasen zu tun hat, dürfte das Werk ein unentbehrlicher Ratgeber sein. Druck und Ausstattung sind tadellos.

SICHERHEITSEINRICHTUNGEN IN CHEMISCHEN BETRIEBEN

VON

DR.-ING. KONRAD HARTMANN

Geheimer Regierungsrat, Senatsvorsitzender im Reichsversicherungsamt, Prof. an der Techn. Hochschule zu Berlin

Mit 254 Figuren im Text. Preis: geh. M. 15.50, geb. M. 17.—

Zeitschrift für angewandte Chemie: . . . Die Gesamtanlage des Stoffes ist äußerst übersichtlich, und die Einzelheiten der Beschreibung, auf die hier nicht eingegangen werden kann, sind, wo angängig, durch gute Zeichnungen veranschaulicht — alles in allem ein Buch, das sich den bereits erschienenen Bänden dieser Sammlung nach Inhalt und Ausstattung würdig an die Seite stellt. Jede Fabrik wird den neuen Band ihrem Betriebsleiter in die Hände geben, auch der Erfahrenste wird aus dem reichen Inhalte viel neue Anregung zu Nutz und Frommen des ihm unterstellten Fabrikwesens schöpfen.

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN
THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY
WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH
DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY
OVERDUE.

APR 20 1943

LD 21-100m-7,'39(402s)

YD 02989

262102
Lange